UNTERSUCHUNGEN AN N-CL-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Helmut W. Leimeister
aus Erding

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNTERSUCHUNGEN AN N - CL - VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Helmut W. Leimeister
aus Erding

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am 7. 5. 1974

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1974
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dehnicke
Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Schmid

I	Allgemeines	Seite 1
II	Problemstellung	2
III	Chemische und physikalische Eigenschaften von N—Cl-Verbindungen	3
III.1	IR-Untersuchungen an N—Cl-Verbindungen	3
III.2	Die N—Cl-Bindungslänge	4
III.3	Der Bindungswinkel am N-Atom	4
III.4	Elektronegativität von Stickstoff und Chlor	6
III.5	Polarität der N—Cl-Bindung	6
III.6	Doppelbindungsanteile in der Bindung	8
III.7	Ionogene Anteile in der Bindung	9
III.8	Reaktionsmechanismen	9
III.9	Zusammenfassung	11
IV	Trichlorcyanursäure	12
IV.1	Schwingungsspektrum (IR, Raman)	14
IV.2	Reaktionen mit Metallhalogeniden und Metallalkylen	20
IV.3	Umsetzungen mit Quecksilberverbindungen	20
IV.31	Schwingungsspektren	23
IV.4	Umsetzungen mit Bleitetramethyl	34
IV.41	Schwingungsspektren	36
IV.5	Umsetzungen mit Zinnverbindungen	39
IV.51	Schwingungsspektren	41
IV.6	Umsetzungen mit Silicium- und Germaniumverbindungen	49
IV.7	Umsetzungen mit Phosphorverbindungen	51
IV.8	Umsetzungen mit Antimonverbindungen	52
IV.9	Umsetzungen mit Arsentrichlorid	53
IV.91	Schwingungsspektrum	55
IV.10	Umsetzungen mit Cer- und Nickelchlorid	56
IV.11	Umsetzungen mit Eisenchlorid	57
IV.111	Schwingungsspektren	58
IV.12	Umsetzungen mit Kupferchlorid	61

IV.121	Schwingungsspektrum	62
IV.13	Trichlorcyanursäure als Chlorierungsmittel	64
IV.14	Zusammenfassung	66
V	1,3-Dichlorparabansäure	67
V.1	Schwingungsspektrum	70
V.2	Umsetzung mit Tetramethylblei	72
V.21	Schwingungsspektrum	72
VI.	1,3-Dichlorhydantoin	77
VI.1	Schwingungsspektrum	77
VI.2	Umsetzungen mit Tetramethylblei und Quecksilberchlorid	78
VI.21	Schwingungsspektrum	79
VII	N-Chlorsuccinimid	84
VII.1	Umsetzungen mit Trimethylgallium und Antimonpentachlorid	84
VII.11	Schwingungsspektrum	86
VIII	N-Chlorphthalimid	88
VIII.1	Umsetzungen mit Trimethylgallium und Dimethylquecksilber	88
VIII.11	Schwingungsspektrum	90
IX	N,N'-Dimethyldichlorharnstoff	92
IX.1	Umsetzung mit Tetramethylblei	92
X	N-Chloracetamid	93
X.1	Umsetzungen mit Tetramethylblei, Trimethylgallium und Antimonpentachlorid	93
X.11	Schwingungsspektren	95
XI	Zusammenfassung	102
XII	Experimenteller Teil	104
XIII	Literaturverzeichnis	115

I. Allgemeines

Es gibt eine groβe Anzahl von Verbindungen, in denen das Halogenatom partiell kationischen Charakter besitzt. Das einfachste Beispiel dieser Art ist die unterchlorige Säure HOCl. In dieser Verbindung läβt sich die Hydroxylgruppe durch die Gruppen R-N-H oder R-O- ersetzen, wobei R ein Alkyl-, Aryl- oder Acylrest sein kann. Substanzen dieser Art (HOCl, R'R-N-Cl, R-O-Cl) werden als "Chlorkationenspender" bezeichnet. Das bedeutet nicht, daβ sie freie Chlorkationen abspalten, sondern im Übergangszustand das Chlor unter Zurücklassung der Bindungselektronen auf andere Substanzen zu übertragen vermögen. Für derartig gebundenes Chlor hat sich der Ausdruck positives oder positiv induziertes Chlor eingebürgert. Es ist in dieser Form mitunter sehr reaktionsfähig und unterscheidet sich in seinem Verhalten von dem des elementaren oder des kovalent an Kohlenstoff gebundenen Chlors.

II. Problemstellung

Bei vorangegangenen Arbeiten wurde Chlorisocyanat [1] Cl-NCO bezüglich seiner physikalischen [2] und einiger chemischer Eigenschaften untersucht [3].

In dieser Arbeit soll nun über weitere N — Cl-Verbindungen berichtet werden. Dabei interessieren insbesondere:

1. ihre Herstellung
2. ihre Schwingungsspektren und ihre Strukturen
3. ihr chemisches Verhalten gegenüber Metallalkylen und Metallhalogeniden.

Doch zunächst sind einige Vorbemerkungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von N—Cl-Verbindungen zu machen.

III. Chemische und physikalische Eigenschaften von N-Cl-Verbindungen

III.1 IR-Untersuchungen an N-Cl-Verbindungen

Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind für die N-Cl-Valenzschwingung Frequenzangaben von 300 - 800 cm^{-1} bekannt (Frequenzen in cm^{-1}: ONCl 330, O_2NCl 370, N-Chloracetamid 395 [5], N-Dichloracetamid 468, 397, Cl_3VNCl 500, $(CH_3)_2NCl$ 600, NCl_3 643, 520, N_3Cl 724, $(ClNCO)_3$ 800 [6]). Abgesehen von einigen Werten, liegen die meisten Angaben im Bereich von 600 - 700 cm^{-1}, was vernünftig erscheint.
Jander [4] diskutiert den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Lage der N-Cl-Schwingungsfrequenz. Danach soll sie abhängig sein von

a) Ladungseffekten (freie Elektronenpaare am Chlor- und Stickstoffatom)

b) induktiven Effekten des Moleküls

c) Doppelbindungsanteilen in der N-Cl-Bindung

d) der Hybridisierung am Stickstoffatom.

Beim Vergleich der verfügbaren Daten kann er keine einheitliche Gesetzmäßigkeit feststellen.
Moll [7] unterscheidet bei einigen Diazinen aufgrund von IR-Untersuchungen zwischen axial und äquatorial ständigen Chloratomen, wobei die N-Cl-Schwingungsfrequenz der axialen Chloratome größer als die der äquatorialen Chloratome ist. Aufgrund von IR-Daten wurden auch Kraftkonstanten berrechnet [4,5,8] und Werte zwischen 1.07 und 4.0 mdyn/Å angegeben.

III.2 Die N-Cl-Bindungslänge

Für Stickstoff sind die kovalenten Radien von 0.70 Å (aus der C-N-Gruppierung) und 0.73 Å (aus Hydrazin), für Chlor 0.99 Å (aus dem Chlormolekül) bekannt [9]. Damit erhält man einen Bindungsabstand in Abhängigkeit von der Hybridisierung zu:

sp^3	:	1.72 Å
sp^2	:	1.60 Å
sp	:	1.54 Å

Die N-Cl-Bindungslängen bekannter Verbindungen sind zwischen 1.700 - 1.785 Å für sp^3-Hybridisierung, 1.688 - 1.975 für sp^2-Hybridisierung und 1.590 Å für sp-Hybridisierung. Man sieht, auch hier gibt es keine Übereinstimmung (Tabelle 1).

III.3 Bindungswinkel am N-Atom der N-Cl-Gruppe

Zwischen dem Hybridisierungsgrad, der Bindungslänge und dem Bindungswinkel besteht unter anderem eine enge Beziehung, wie es für C-C-Verbindungen [9] und C-N-Verbindungen [10] nachgewiesen wurde. Vergleicht man die bekannten Werte (Tabelle 1), so gilt das für die N-Cl-Verbindungen nicht. Die Winkelangaben variieren zwischen 102° - 112° für sp^3-, 113° - 123° für sp^2- und 175° für sp-Hybridisierung.

Tabelle 1

Bindungslänge und Bindungswinkel der X—N—Cl-Gruppe

Verbindung	Hybridisierung am N-Atom	d_{N-Cl} (Å)	Winkel X—N—Cl	Literatur
$Cl_3V{=}N{-}Cl$	sp	1.59	175°12'	11
OCN-Cl	sp^2	1.703	123°43'	12
		1.688	119°22'	13
N-Chlor-succinimid	sp^2	1.69	122°	14
OSN-Cl	sp^2	1.70		15
$F_2S{=}N{-}Cl$	sp^2	1.72		16
$(BN)_3Cl_6$	sp^2	1.73	120°12'	17
		1.749	120°	18
$O_2N{-}Cl$	sp^2	1.84	114°25'	19
ON-Cl	sp^2	1.985	113°20'	20
$F_2N{-}Cl$	sp^3	1.73	103°	21
$FN{-}Cl_2$	sp^3	1.70	102°	22
N-Chlor-aziridin	sp^3	1.738	110.84°	23
		1.754	111.70°	24
$C_4H_8N_2Cl_2$	sp^3	1.741		25
$N{-}Cl_3$	sp^3	1.73		26
		1.74	105°	27
		1.759	107.1°	28
		1.785		29
$N_3{-}Cl$	sp^3	1.745	108°40'	30
$H_2N{-}Cl$	sp^3	1.76	102°	26
		1.748	103°42'	31
$HN{-}Cl_2$	sp^3	1.76	105°	31
$CH_3N{-}Cl_2$	sp^3	1.74	109°	32
$(CH_3)_2N{-}Cl$	sp^3	1.77	107°	32

III.4 Elektronegativität

Das chemische Verhalten der N-Cl-Gruppe wird unter anderem durch die Elektronegativität beider Partner bestimmt.
Stickstoff und Chlor haben folgende χ-Werte:

	N	Cl
Pauling	3.04	3.16
Allred-Rochow	3.07	2.83
Mulliken	2.76	3.04

In neuerer Zeit wurde die Elektronegativität eines Atoms bei verschiedenen Hybridisierungen berechnet (Hinze, Jaffe) [33]

N:	sp^3 : tr^1, tr^1, tr^1, tr^1	11.54 eV
	sp^2 : tr^1, tr^1, tr^2, π^1	12.87 eV
	sp^2 : tr^1, tr^1, tr^1, π^2	12.32 eV

oder die Elektronegativität einer Molekülgruppe bestimmt [33], z.B. im H_2N-Cl (H_2N: 2.73; Cl: 2.83).

III.5 Polarität der N-Cl-Bindung

Nach der Valence-Bond-Methode lassen sich für die N-Cl-Gruppe folgende Grenzstrukturen schreiben:

a b c

Aufgrund von physikalischen oder chemischen Untersuchungen wurden von verschiedenen Autoren alle Formen zur Interpretation ihrer Ergebnisse angeführt (für Form (a) [24,34,35], Form (b) [36-42], Form (c) [43-46]. Die Dipolmessungen an Chloraminen (Allenstein) [36] ergaben für verschiedene Moleküle Werte von 0.60 D (NCl_3) bis 2.02 D ($(C_2H_5)_2NCl$) mit negativem Chloratom. Messungen an Halogensuccinimiden (Lumbroso) [37,38,39] zeigten einen Dipol mit $N^{\delta+}-Cl^{\delta-}$-Polarisierung und Werten von 0.4 - 1.5 D. Bähr und Lehmann [40] erhielten bei der Abschätzung der Polarität der N-Cl-Bindung mit Hilfe von Rumpfladungszahlen, die auf der Grundlage der Ionisierungsenergien abgeleitet wurden, ebenfalls eine Polarität nach $Cl^{\delta-}$. Chemische Umsetzungen von NCl_3 und NH_2Cl in wasserfreien Medien führten zur Folgerung eines negativ polarisierten Cl-Atoms (Jander [41]; Mattair, Sisler [42]).
Die Reaktionen dieser Chloramine mit H_2O unter Bildung von HOCl werden jedoch als ein Beweis für den positiven Charakter des Cl-Atoms angesehen (Hentschel [47], Noyes [48], Stroh [64]). Wenn also eine Untersuchungsmethode eine Aussage liefert, so heißt das nicht notwendigerweise, daß eine andere Meßmethode nicht ein Ergebnis mit davon abweichender Interpretation zuließe. Aus dieser Problematik heraus ist auch die lang andauernde Diskussion über diese Stoffklasse verständlich [47-59].

^{35}Cl-Kernquadrupolmessungen (Kubo [43], Whitehead [46], Fitzky [60]) zeigen, daß manche N-Cl-Verbindungen eindeutig negativ polarisiertes Chlor (Piperidin, Nitrosylchlorid), andere eindeutig positiv polarisiertes Chlor haben (N-Chlorchinonimine, N-Chlorsulfonamide, N-Chlorsäureamide, N-Chlorhydantoine,

N-Chlorurethane, Trichlorcyanursäure). Dieses Ergebnis deckt sich mit den chemischen Reaktionen dieser Stoffe, wie z.B. die Hydrolyse.

Entsprechend der Hybridisierung und der Besetzung der Orbitale am Stickstoffatom ergaben sich bestimmte Bereiche für das ^{35}Cl-Resonanzsignal. Dabei haben Stickstoffatome mit tr^1, tr^1, tr^1, tr^2- die niedrigsten (negative Polarisierung), solche mit tr^1, tr^1, tr^1, π^2-Hybridisierung die höchsten Frequenzen (positive Polarisierung).

Auch Mikrowellenspektren von $(CH_3)_2NCl$ [26], N_3Cl [30], H_2NCl [31], OCNCl [2] ergaben einen schwachen Dipol mit $N^{\delta-}$ und $Cl^{\delta+}$.

Danach beschreiben die Resonanzform (c) der Valence-Bond-Methode und die Angaben von Allred-Rochow das Molekül im Grundzustand am besten. Man hat also einen gewissen Doppelbindungsanteil und damit gleichzeitig einen ionogenen Anteil in der N-Cl-Bindung vorliegen. Beide Effekte sind in ihrer Wirkung gegenläufig, wobei der zweite Effekt stärker wirksam wird. Dies zeigt sich besonders im ON-Cl mit 1.975 Å und im O_2N-Cl mit 1.84 Å.

III.6 Doppelbindungsanteile in der N-Cl-Bindung

Goubeau forderte eine Doppelbindung zwischen zwei Atomen, wenn bestimmte Randbedingungen erfüllt sind, was seinen Ausdruck in der gleichnamigen Regel [61] fand. Aufgrund von IR-Untersuchungen [62] an N_3Cl und seinem Radikal in Argonmatrix wurde diese Voraussage experimentell bestätigt. Doch ist die Tendenz des Stickstoffs, Doppelbindungen zu bilden, in der N-Cl-Bindung nur schwach ausgeprägt [60]. So sind in NH_2Cl

2.6 % [31], in N-Chlorsuccinimid 2.0 % [14], in Chlorisocyanat 4 % [2] Doppelbindungsanteile anzunehmen. In weit stärkerem Maße sind π-Bindungen zum Kohlenstoff einer benachbarten C=O- oder C=C-Gruppe vorhanden. Das führt dann zu einem delokalisierten π-System, wie es im N-Chlorsuccinimid [14], in der Peptidgruppe [63] oder in der Trichlorcyanursäure [6] vorliegt. Der daraus folgende Elektronenmangel am Stickstoff wird durch einen stärkeren Elektronenabzug von den Chloratomen ausgeglichen, die dadurch stärker positiviert werden. So findet man eine höhere Reaktivität von Dichlorparabansäure, Trichlorcyanursäure und Dichlorhydantoin gegenüber Bleialkylen als mit Dimethylchloramin, Chlorisocyanat oder Chlorazid.

III.7 Ionogene Anteile in der N-Cl-Bindung

Der ionogene Anteil in der N-Cl-Bindung ergibt sich aus ^{35}Cl-Kernquadrupolmessungen und liegt dann zwischen 0 - 20 % [43]. Dabei wird angenommen, daß die Sigma-Bindung zwischen Stickstoff und Chlor aus einem p-Orbital des Cl-Atoms mit 12 % s-Anteil gebildet wird.

III.8 Reaktionsmechanismen

Substitutionsreaktionen zwischen einer N-Cl-Verbindung und ihrem Reaktionspartner können bei vorhandener positiver Polarisierung des Cl-Atoms

1. ionisch, mittels Cl^{+}-Kationen
2. im Sinne einer Redoxreaktion von $Cl^{\delta+}$ mit $C^{\delta-}$ oder $Cl^{\delta-}$

3. über eine primäre Adduktbildung am N-Atom - im Sinne von Lewis - mit einer Verstärkung der N-Cl-Polarisierung und anschließender Umsetzung des Cl-Atoms mit einem negativen Partner
4. radikalisch

erfolgen. Für alle vier Möglichkeiten gibt es experimentelle Beweise, die von verschiedenen Autoren zusammenfassend behandelt wurden [64-66].

III.9 Zusammenfassung

1. Es gibt N-Cl-Verbindungen,

   a) die bei chemischen und physikalischen Untersuchungen eine Polarität der N-Cl-Gruppe entsprechend Chlor $Cl^{\delta-}$ haben,

   b) die je nach chemischer oder physikalischer Untersuchungsmethode am Cl-Atom gemäß einer $\delta+$ oder $\delta-$ Polarität zu interpretieren sind,

   c) bei denen chemische und physikalische Messungen eine Polarität nach $Cl^{\delta+}$ ergeben.

2. Die Elektronegativitäten nach Allred-Rochow beschreiben das experimentelle Geschehen am besten.

3. Bindungslänge, Bindungswinkel und Polarität von N-Cl-Verbindungen werden von mehreren Faktoren beeinflußt und lassen sich bezüglich chemischer Reaktionen nicht eindeutig voraussagen.

4. Das chemische Verhalten muß mit den Ergebnissen der physikalischen Messungen nicht übereinstimmen.

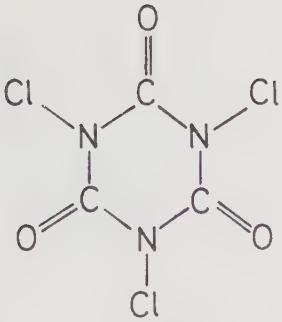
5. Der Reaktionsmechanismus hängt von der elektronischen Beschaffenheit der N-Cl-Verbindung, seinem Substrat und den Reaktionsbedingungen ab.

IV. Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$

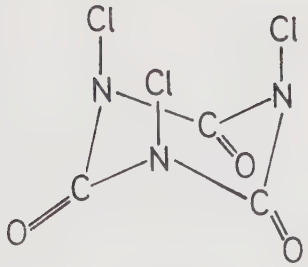
Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ ist eine weiße, kristalline Substanz mit deutlichem Chlorgeruch. Man gewinnt sie durch Chlorierung des Natriumsalzes der Cyanursäure in Wasser, wobei sie als unlösliches Pulver ausfällt.
Eine andere Darstellungsmethode ist die Umsetzung von Cyanursäure mit Dichloroxid in Tetrachlorkohlenstoff [67].
$(ClNCO)_3$ hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ab 245°C. Sie ist unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und läßt sich nur aus Acetonitril umkristallisieren. Ersetzt man die Chloratome durch Wasserstoff oder einen anderen Rest, so sind auch diese Produkte in Acetonitril unlöslich.
Da von dem Schwingungsspektrum der Trichlorcyanursäure nur Teile des IR-Spektrums bekannt waren [68], so erschien es wünschenswert, weitere Informationen über diese Verbindung und somit ihre Struktur zu erhalten. Dazu wurden das vollständige IR-Spektrum und das RE-Spektrum aufgenommen.
Für eine mögliche Struktur der $(ClNCO)_3$ kommen folgende Fälle in Betracht:

a) der ebene Sechsring mit Symmetrie D_{3h}
b) der gewellte Sechsring in der Sesselform mit der Symmetrie C_{3v}
c) der gewellte Sechsring in der Wannenform mit Symmetrie C_s.

Wegen der geringen Anzahl der beobachteten Schwingungen im Infrarot (9) und Raman (12) entfällt Vorschlag c).



D_{3h}



C_{3v}

Tabelle 2 unterrichtet über Anzahl, Verteilung und Auswahlregeln der Schwingungen der einzelnen Klassen für die in Betracht kommenden Modelle D_{3h} und C_{3v}.

Tabelle 2. Eigenschwingungen von $(ClNCO)_3$ für die Symmetrien D_{3h} und C_{3v}.

Symmetrie D_{3h}

Klasse	IR	RE	Anzahl	davon Ring-schwingungen
A_1'	ia	p	4	2
A_2''	ia	v	3	1
A_2''	a	v	3	1
E'	a	p^+	7	3
E"	ia	dp	3	1

Symmetrie C_{3v}

Klasse	IR	RE	Anzahl	davon Ring-schwingungen
A_1	a	p	4	2
A_2	ia	v	6	2
E	a	dp	10	4

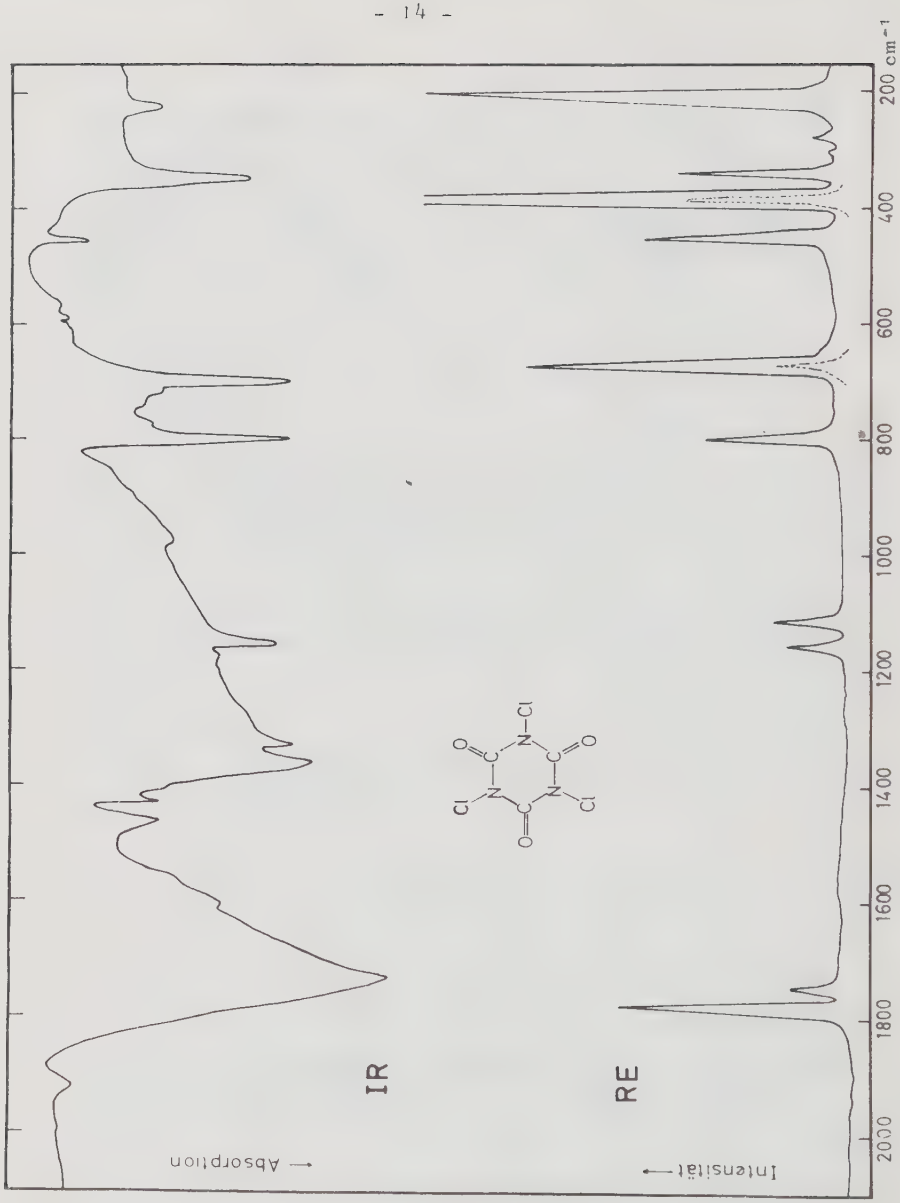


Abb 1. Schwingungsspektren von $(ClNCO)_3$

Tabelle 3

Schwingungsspektrum und Zuordnung von $(ClNCO)_3$

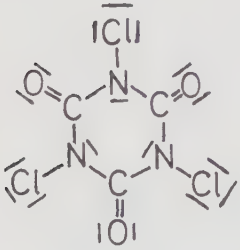
IR cm^{-1}	Intens.	RE cm^{-1}	Intens.	Klasse	Schwingungstyp
		35	m		Gitter-schwingung
		64	sst		
		124	sst		
		214	sst	E"	γ NCl
228	s	230	ss	E'	δ NCl
		310	ss	E"	γ-Ring
345	st	344	m	E'	δ-Ring
		384	sst	A_1'	δ-Ring
450	m	455	m	E',E"	δ CO, γ CO
570	ss				
590	s			A_2"	γ CO
		673	st	A_1'	ν NCl
700	st			A_2"	γ-Ring
710	ss				
710	Sch				
770	Sch				
800	st	800	s-m	E'	ν NCl
		1113	s	A_1'	ν-Ring
1150	m	1156	s	E'	ν-Ring
1170	ss				
1330	m				800+590
1360	st			E'	ν-Ring
1410	ss				
1428	s				
1460	s				
1735	sst	1748	s	E'	ν CO
		1781	st	A_1'	ν CO
1920	ss				

Man entnimmt Tabelle 2, daß sich die Erwartungsspektren in der Zahl der IR-aktiven Schwingungen unterscheiden (10 bzw. 14). Dieses Kriterium ist jedoch nur von geringer Beweiskraft, da gelegentlich mit zufälligen Entartungen zu rechnen ist, die eine höhere Symmetrie vortäuschen können. Hingegen ist das für die Punktgruppe D_{3h} zu fordernde Alternativverbot für die Klassen A_1' und E" (nur Raman) bzw. A_2'' (nur IR) geeignet, eine Unterscheidung zu treffen, da bei C_{3v} ein solches Alternativverbot nicht besteht. Wie man Abb.1 sowie Tab. 3 entnehmen kann, sind diese Bedingungen für eine Reihe von Schwingungen erfüllt, so daß die Diskussion des Schwingungsspektrums auf der Grundlage der Symmetrie D_{3h} (ebenes Modell) erfolgen kann. Für die in Tabelle 3 getroffenen Zuordnungen haben wir neben dem bereits vermessenen kurzwelligen Bereich des IR-Spektrums [68], mit dem im wesentlichen Übereinstimmung festzustellen ist, die schwingungsspektroskopischen Daten von ClNCO [69], $(ClNCO)_2$ [70], s-Triazin [71] und von $(HNCO)_3$ [72] zum Vergleich herangezogen. Von den als Grundschwingungen anzusprechenden Absorptionsbanden im IR-Spektrum des $(ClNCO)_3$ (bis 200 cm^{-1}) beobachten wir insgesamt 9, im Raman-Spektrum sind es 12 Banden, wenn man von den als Gitterschwingungen zuzuordnenden Streulinien bei 124, 64 und 35 cm^{-1} absieht.

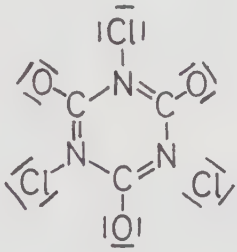
Schwingungen der Klasse A_1'

Von diesen Schwingungen, die nur im Ramaneffekt aktiv sind, werden 4 erwartet, nämlich die symmetrische CO-Valenzschwingung (1781 cm^{-1}), die symmetrische Ringvalenzschwingung (1113 cm^{-1}), die symmetrische N—Cl-Valenzschwingung (673 cm^{-1}) sowie die symmetrische Ringdeformation (384 cm^{-1}). Mit Ausnahme der Ringvalenzschwingung sind sie zugleich erwartungsgemäß die intensivsten Streulinien des Spektrums. Gegenüber der

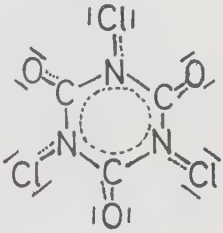
symmetrischen CO-Valenzschwingung des (nichtebenen) dimeren Moleküles $(ClNCO)_2$, die bei 1952 cm^{-1} angegeben wird [70], liegt die des (ebenen) trimeren deutlich langwelliger und damit im Bereich der CO-Valenzschwingungen der (ebenfalls ebenen) Cyanursäure mit 1800 cm^{-1} [72]. Dies scheint in Zusammenhang zu stehen mit einem grösseren Gewicht der Resonanzform 2 oder einer Form mit delokalisiertem π-System (Form 3), wie es für Pyridin [73], Cyanurchlorid [33], die Peptidbindung [63] oder N-Chlorsuccinimid [14] angegeben wird.



1



2



3

^{35}Cl-Kernquadrupolmessungen [60] ergaben für $(ClNCO)_3$ 46.430 MHz als Resonanzsignal. Dieser Wert entspricht einer $sp^2)^1$, $sp^2)^1$, $\pi)^1$-Hybridisierung [43], wie sie in den Chinoniminen (46.306 MHz) oder im Chloramin-T (45.772 MHz) gefunden wird. Vergleichbare Verbindungen wie N-Chlorsuccinimid haben bei 54.10 MHz, N-Chlorphthalimid bei 55.40 MHz, Hydantoin bei 55.9 MHz das Resonanzsignal. Danach erscheint der Wert von 46.430 MHz für die Trichlorcyanursäure nicht plausibel.
Die symmetrische N—Cl-Valenzschwingung läßt mit ihrer verhältnismäßig kurzwelligen Lage bei 673 cm^{-1} (die Gegentaktschwingung der Klasse E' liegt bei 800 cm^{-1}) den Einfluß der sp^2-Hybridisierung am N-Atom erkennen, die auf eine nennenswerte Beteiligung der p-Bahnen der

Chloratome schließen läßt. Möglicherweise ist mit diesem Effekt der deutlich ausgeprägte $N^{\delta-} - Cl^{\delta+}$-Charakter verschiedener N-Cl-Verbindungen in Zusammenhang zu bringen, da andere N-Cl-Verbindungen mit dieser Eigenschaft ebenfalls auffällig kurzwellige N-Cl-Valenzschwingungen aufweisen. Hierzu zählen ClN_3 (724 cm^{-1})[62] sowie verschiedene N-Cl-Derivate von aromatischen Sulfonamiden und verschiedene N-Chlorhydantoine (780-800 cm^{-1})[68]. Demgegenüber weisen N-Cl-Verbindungen mit schwächerem $N^{\delta-} - Cl^{\delta+}$-Charakter wie NH_2Cl (686 cm^{-1})[26], $NHCl_2$ (687 cm^{-1})[26], NCl_3 (643, 541 cm^{-1})[76] sowie die alkylsubstituierten N-Chloramine (600-680 cm^{-1})[7] etwas langwelligere N-Cl-Valenzschwingungen auf. Eine Ausnahme scheint das monomere ClNCO zu bilden, dessen N-Cl-Valenzschwingung bei 608 cm^{-1} angegeben wird[69], wobei allerdings ein starker Kopplungseinfluß mit der NCO-Deformationsschwingung beobachtet wird. Gleichwohl ist aber die Reaktionsfähigkeit des ClNCO im Sinne seiner $N^{\delta-} - Cl^{\delta+}$-Polarisierung gegenüber der des ClN_3 deutlich geringer ausgeprägt[75,3]. IR-Untersuchungen an den Substitutionsprodukten der $(ClNCO)_3$ lassen aber auch den Schluß zu, daß die ν_{as}-N-Cl-Valenzschwingung bei 700 cm^{-1} und die Ringdeformationsschwingung bei 800 cm^{-1} liegt.

Schwingungen der Klasse E"

Hierzu zählen die 3 nichtebenen Deformationsschwingungen, die ebenfalls nur im Raman-Effekt erlaubt sind. Eine von ihnen (310 cm^{-1}) kann als Ringdeformation bezeichnet werden. Die CO-γ-Schwingung dieser Klasse vermuten wir bei 455 cm^{-1}. Sie würde somit zufällig mit der ebenen CO-Deformation koinzidieren, während die N-Cl-γ-Schwingung in E" zwanglos bei 214 cm^{-1} zugeordnet werden kann, wo sie mit keiner IR-Bande zusammenfällt.

Schwingungen der Klasse A_2''

Diese nur IR-aktiven Schwingungen sind nichtebene Deformationen, von denen die N-Cl-γ-Schwingung wegen ihrer unterhalb 200 cm^{-1} zu erwartenden Lage nicht beobachtet werden konnte. Im Vergleich mit der N-Cl-γ-Schwingung der Klasse E" (214 cm^{-1}) erscheint dieser Erwartungsbereich plausibel. Die nichtebene Ringdeformation wird der starken Absorptionsbande bei 700 cm^{-1} zugeordnet, womit sie nur wenig von der entsprechenden Schwingung des s-Triazins (675 cm^{-1}) abweicht [71]. Für die C=O-γ-Schwingung in A_2'' steht dann nur die Bande bei 590 cm^{-1} zur Verfügung. Die entsprechende Schwingung ist in der Parabansäure bei 481 cm^{-1} angegeben [74].

Schwingungen der Klasse E'

Hierbei handelt es sich um 7 Schwingungen parallel zur Ringebene, die sowohl IR- als auch RE-aktiv sind. Besonderes Interesse verdienen die CO- und die N-Cl-Gegentaktschwingungen; von ihnen ist zu erwarten, daß sie im IR-Spektrum mit sehr großer Intensität auftreten. Mit den Banden bei 1735 cm^{-1} (ν CO) und 800 cm^{-1} (ν N-Cl) ist diese Erwartung erfüllt. Im übrigen ist die Bedingung des Auftretens der Banden dieser Klasse in beiden Effekten mit Ausnahme der Ringvalenzschwingung bei 1360 cm^{-1} erfüllt, die im Raman nicht zu beobachten ist. Petterson [68] ordnet diese Schwingung nach Kenntnis des IR-Spektrums bei 1335 cm^{-1} zu, eine Bande, die aus Intensitätsgründen als Kombinationsschwingung zuzuordnen ist (s. Tab. 3). Die hier gegebene Zuordnung ist mit 1150 und 1360 cm^{-1} für die beiden entarteten Ringvalenzschwingungen in plausibler Relation zu den von Newman und Badger [72] für $(HNCO)_3$ mit 1065 und 1470 cm^{-1} vorgeschlagenen Werten, wenn man die durch die Chloratome veränderten Kopplungsverhältnisse berücksichtigt.

IV.2 Reaktionen der Trichlorcyanursäure mit Metallhalogeniden und Metallalkylen

Bei früheren Untersuchungen mit der monomeren Verbindung Cl-NCO konnte gezeigt werden [3,77], daß Umsetzungen nach Gleichung (1) möglich sind:

$$MCl_n + Cl\text{-}NCO \rightarrow MCl_{n-1}NCO + Cl_2 \qquad (1)$$

Hierbei entstehen definierte Metallchloridisocyanate oder nach Gleichung (2) Metallalkylisocyanate:

$$M\text{-}R_n + Cl\text{-}NCO \rightarrow M\text{-}R_{n-1}NCO + R\text{-}Cl \qquad (2)$$

Auch die Umsetzungen der Metallalkylhalogenide sind möglich:

$$R_nM\text{-}Cl + Cl\text{-}NCO \rightarrow R_nM\text{-}NCO + Cl_2 \qquad (3)$$

Diese Reaktionen konnten auch auf die trimere Verbindung $(ClNCO)_3$ Trichlorcyanursäure übertragen werden, wobei ein schrittweiser Ersatz der Chloratome erfolgt. Eine Reihe dieser Verbindungen (Metallchlorid-dichlorisocyanurate) wurde in einer Zusammenfassung kurz erwähnt [66].

IV.3 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Quecksilberverbindungen

Entsprechend den Gleichungen 4-7 wurde Trichlorcyanursäure mit Quecksilberchlorid, Methylquecksilberchlorid und Dimethylquecksilber umgesetzt:

$$(ClNCO)_3 + HgCl_2 \longrightarrow Cl\text{-}Hg\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \quad (4)$$

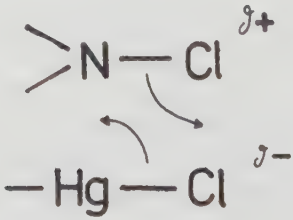
$$2\ (ClNCO)_3 + HgCl_2 \longrightarrow Hg\text{-}(N_3C_3O_3Cl_2)_2 + 2\ Cl_2 \quad (5)$$

$$(ClNCO)_3 + CH_3Hg\text{-}Cl \longrightarrow CH_3Hg\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \quad (6)$$

$$(ClNCO)_3 + 2\ Hg(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3Hg)_2\text{-}N_3C_3O_3Cl + 2\ CH_3Cl \quad (7)$$

Die Umsetzungen verlaufen in CCl_4, C_2Cl_4 und CH_3CN ab 60°C einheitlich und schnell, wobei die Ausgangsverbindungen in CH_3CN löslich, die Endprodukte unlöslich sind. Das erste Chloratom der Trichlorcyanursäure kann dabei relativ leicht substituiert werden, das zweite erst nach längerem Erhitzen, das dritte überhaupt nicht mehr. Daraus folgt, daß die R-Hg-Gruppe mit ihrem +I-Effekt Elektronen an die $(ClNCO)_3$ ergibt, den Elektronenmangel der Chloratome beseitigt und diese somit nicht mehr substituierbar sind.
Etwas Ähnliches beobachtet man auch bei der Bildung von Natriumcyanurat, wobei das Ion $C_3N_3O_3H_2^-$ nur in Lösungen mit einem pH-Wert von 6.5, $C_3N_3O_3H^{2-}$ bei pH von 10.6 und $C_3N_3O_3^{3-}$ bei pH von 14 beständig ist [78].
Die Reaktionsprodukte zwischen der Trichlorcyanursäure und den Quecksilberverbindungen sind in allen Fällen weiße, kristalline Verbindungen, die in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel löslich sind. Dies hat wohl seinen Grund in der sehr stark polaren Hg—N-Bindung und in den starken zwischenmolekularen Kräften zwischen den $Cl^{\delta+}$ und $O^{\delta-}$-Atomen. Ähnliche Wechsel-

wirkungen sind auch aus der Kristallstruktur des N-Chlor succinimid [14] abgeleitet worden. Analoges fand man [72] bei der Strukturbestimmung der Cyanursäure, bei der sich auffällig kurze intermolekulare Cl····O -Abstände ergeben.
Die nach den Gleichungen 4-7 erhaltenen Produkte zeigen keinen definierten Schmelzpunkt. Beim Erhitzen tritt ab 180°C Zersetzung ein. Eine Vakuumpyrolyse, wie sie von der $(ClNCO)_3$ bekannt ist [1], gelingt bei diesen Verbindungen nicht. Auch Massenspektren konnten wegen der geringen Flüchtigkeit nicht erhalten werden. ^{1}H-NMR-Spektren waren wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen in den üblichen Lösungsmitteln nicht aufzunehmen.
Die Unlöslichkeit, verbunden mit der starken Hydrolyseempfindlichkeit, verursachte große experimentelle Schwierigkeiten.
Die Umsetzung zwischen $HgCl_2$ und $(ClNCO)_3$ erfolgt in CH_3CN spontan und auch bei Zimmertemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint abhängig zu sein von der Chlorkonzentration des im Acetonitril gelösten Cl_2-Gases.
Als Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Trichlorcyanursäure mit den Quecksilberverbindungen kommt eine Redoxreaktion zwischen den positiv polarisierten Chloratomen am Stickstoff der $(ClNCO)_3$ und dem negativ polarisierten Rest am Quecksilberatom in Frage.



Das Quecksilber-II-Atom mit 5 d^{10} Konfiguration kann unter geringem Energieaufwand (5.3 eV) in 5 d^9 6 s^1 Konfiguration mit nachfolgender d_{z^2}-s -Hybridisierung übergehen [79], was die Ausbildung zweier starker Bindungen längs der z-Achse erklärt. Daher ist beim Quecksilber nur noch eine geringe oder gar keine Koordinationstendenz in einer Ebene senkrecht zur Bindungsachse zu beobachten [80].

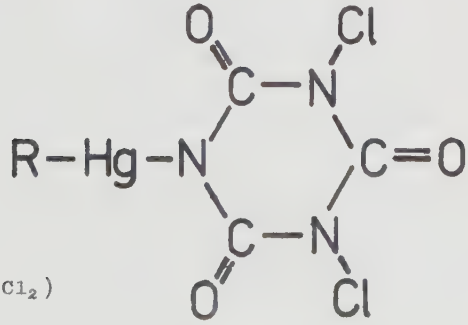
IV.31 Die Schwingungsspektren der Quecksilberverbindungen mit ihren Zuordnungen

Für die Substitutionsprodukte der Trichlorcyanursäure kann man folgenden Strukturvorschlag machen:

a) Wellung des ursprünglich ebenen C_3N_3-Ringes und Winkelung am N-Atom: Symmetrie C_s

b) planarer Ring mit Winkelung am N-Atom aus der Ebene heraus: Symmetrie C_s

c) planarer Ring mit linearer R-Hg-$N_3C_3O_3Cl_2$-Gruppe: Symmetrie C_{2v}



(R = Cl, CH_3, $N_3C_3O_3Cl_2$)

Zu a) Eine Wellung des Ringes kann erfolgen bei einer Änderung der Hybridisierung am N-Atom von sp^2 nach sp^3. Dem steht entgegen, daß Stickstoff in solchen Ringsystemen häufig Doppelbindungen ausbildet, wie eingangs erläutert. Zum anderen müßte dann eine deutlich langwellige Verschiebung der N-C-Valenzschwingung (1360 cm^{-1}) und der N-C-Deformationsschwingung bei (800 cm^{-1}) zu beobachten sein, was nicht der Fall ist.

Zu b) Bei dieser Struktur sind im Ring Stickstoffatome mit verschiedener Hybridisierung enthalten. Das bedeutet, daß verschiedene Kraftkonstanten für f_{N-C} auftreten und somit eine Aufspaltung der N-C-Valenzschwingung zu beobachten sein müßte. Dieses ist nicht der Fall. Auch aus sterischen Gründen ist eine Winkelung am N-Atom nicht erforderlich, da die R-Hg-Gruppe in der Ringebene genügend Platz findet.

Zu c) Aus der Symmetrielehre ergibt sich für die Punktgruppen C_{2v} und C_s folgende Verteilung der Schwingungsfrequenzen:

Symmetrie C_{2v}	IR	RE
A_1	a	p
A_2	ia	dp
B_1	a	dp
B_2	a	dp

Symmetrie C_s	IR	RE
A'	a	p
A"	a	dp

Während bei der Punktgruppe C_s alle Schwingungen im IR und RE auftreten, gibt es für die Punktgruppe C_{2v} ein Alternativverbot in A_2, das einer γ-Ringschwingung entspricht. Im RE-Spektrum von Verbindung III (Methylquecksilberdichlorocyanurat) trat bei 645 cm^{-1} eine Bande auf, die im IR-Spektrum nicht vorhanden war. Somit haben die Verbindungen die Symmetrie C_{2v} mit linearer R-Hg-N -Gruppe und sp^2 hybridisiertem N-Atom.

Andere IR-Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen ergaben für CH_3HgNCO [3], CH_3HgN_3 [81], $Hg(N_3)_2$ [82], $C_3H_5HgN_3$ [83] ebenfalls eine lineare C-Hg-N -Gruppierung. Weitere Beweise dafür sind aus vielen Röntgenstrukturuntersuchungen [84] an analogen Verbindungen ermittelt worden. Dabei ergibt sich ein mittlerer Abstand d_{Hg-C} = 2.08 Å und d_{Hg-N} = 2.06 Å.

Diskussion der IR-Spektren und RE-Spektren auf der Grundlage einer Symmetrie C_{2v} der Verbindungen.

Beim Vergleich der Schwingungsspektren der Trichlorcyanursäure mit den entsprechenden quecksilbersubstituierten Verbindungen stellt man eine größere Anzahl von Absorptionsfrequenzen fest. Dies ist einerseits durch die Abnahme der Symmetrie bedingt, andererseits durch die vergrößerte Anzahl der Atome des Moleküls. Die Lage der intensivsten Banden hat sich wenig nach längeren Wellen verschoben. So änderte sich der Schwerpunkt aller C-O-Valenzschwingungen in der $(ClNCO)_3$ von 1751 cm^{-1} nach 1720 cm^{-1} bei der Verbindung III, was eine Folge der durch die größere schwingende Masse des Hg-Atomes erzeugten Veränderungen

der Kopplungsverhältnisse des Ringes sein kann. Auffallend ist die größere Verschiebung der C-O-Valenzschwingung auf 1658 cm^{-1} bei Verbindung IV, bei der zwei Cl-Atome durch Methylquecksilber-Gruppen ersetzt sind. Hier macht sich vermutlich sehr stark der +I-Effekt der CH_3-Hg-Gruppe bemerkbar, der bei einfacher Substitution des Ringes nie beobachtet werden konnte. Dies kann zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoffatom führen und damit zu einer Bevorzugung von Resonanzform 2. Die Ringschwingung bei 800 cm^{-1} ist bei allen Verbindungen fast lagekonstant; die zweifach entartete N-Cl-Valenzschwingung der Trichlorcyanursäure spaltet in 2 Frequenzen auf und ist dann bei 735 cm^{-1} und 715 cm^{-1} zu finden. Diese Verschiebung nach höheren Wellenzahlen wird bedingt durch eine Erhöhung der N-Cl-Bindungsstärke, hervorgerufen durch den +I -Effekt der CH_3-Hg-Gruppe. Die Abgabe von Elektronendichte aus dieser Gruppe in die $(ClNCO)_3$ sollte sich in einer Änderung des Dipolcharakters einzelner Bindungen bemerkbar machen und zu veränderten IR-Intensitäten führen. So verstärken sich auch die Ringvalenzschwingungen bei 1460 cm^{-1} und 1360 cm^{-1} und die Ringdeformationsschwingung bei 800 cm^{-1} . Ebenso wird die N-Cl-Valenzschwingung intensiver, bei fast gleicher Lage der Frequenz. Das bedeutet aber, daß die Elektronendichte der verbleibenden N-Cl-Bindungen kaum erhöht wird.Es findet vielmehr ein Ladungsausgleich von Cl^+ nach Cl° statt. Damit in Einklang steht auch die Vorstellung, daß das Chloratom p-Elektronendichte in die N-Cl-Bindung abgibt und nach Allred-Rochow eine kleinere Elektronegativität (2.83) als Stickstoff (3.07) hat.

Die Hg-N-Valenzschwingungen (410, 350 cm^{-1}) sind in vergleichbaren Verbindungen wie $Hg(N_3)_2$ [82] bei (406,

354 cm^{-1}), die Hg-C-Valenzschwingungen bei Verbindung III sind bei (595, 560 cm^{-1}), in der Verbindung $(n\text{-}C_3H_7)_2\text{-}Hg$ [85] zu (596,520 cm^{-1}) angegeben.

Abb 2. IR-Spektrum von $ClHg-N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. I)

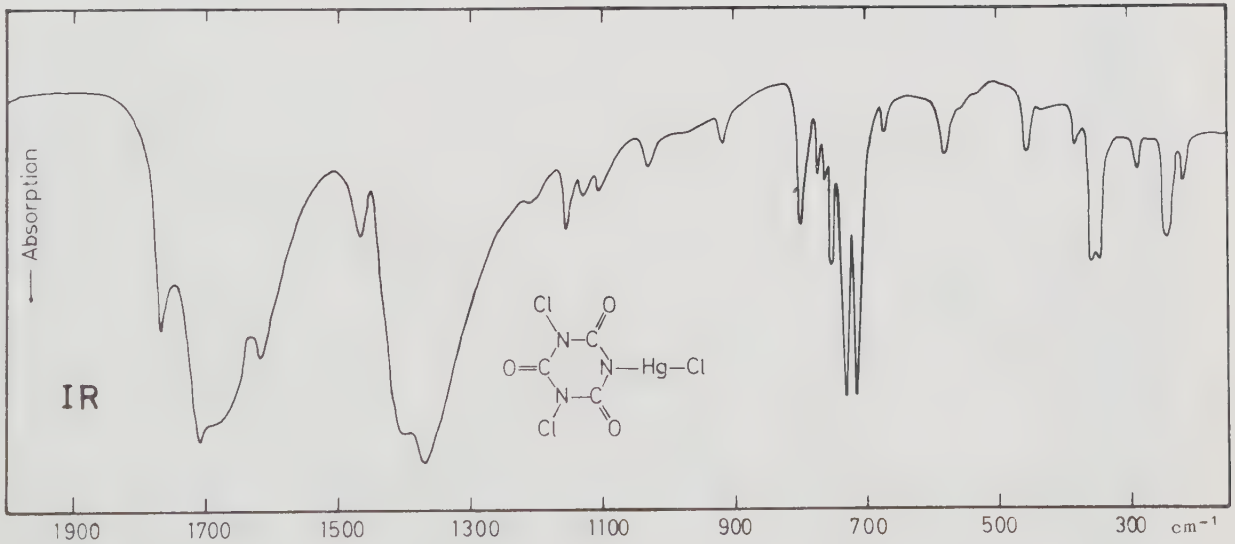


Abb. 3. IR-Spektrum von $Hg-(N_3C_3O_3Cl_2)_2$ (Verb. II)

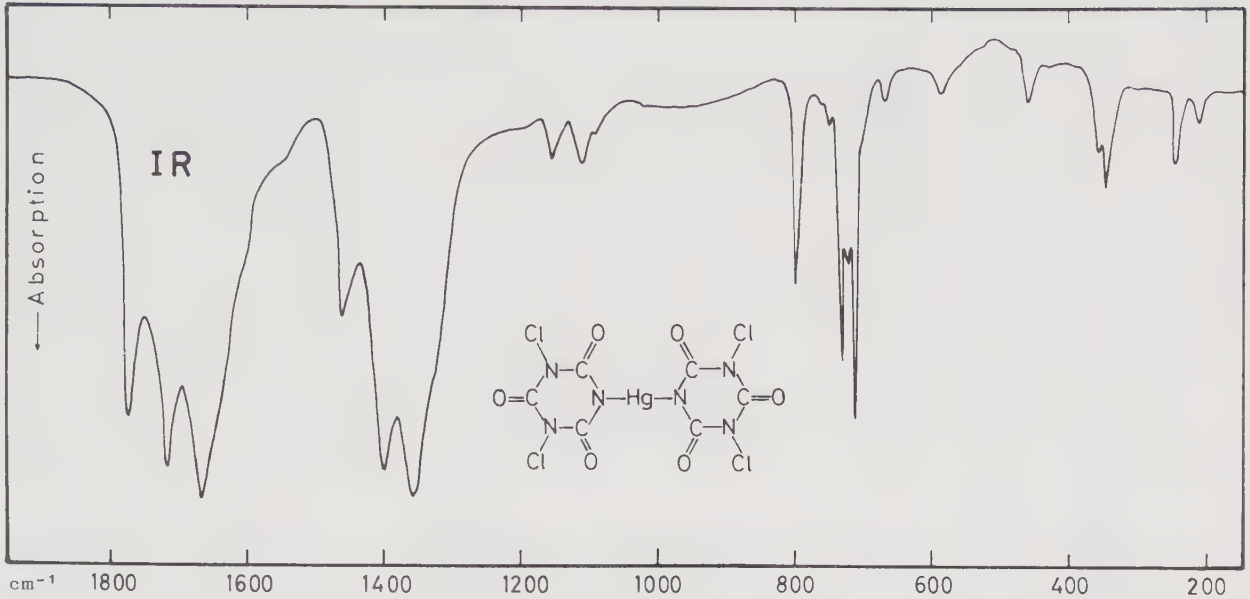


Tabelle 4

Schwingungsspektren und Zuordnung von Quecksilbercyanuraten

Verb. I		Verb. II		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
1765	st	1775	st	ν CO
1708	st	1719	sst	ν CO
1615	st	1670	sst	ν CO
		1550	Sch	
1462	s	1465	m	
1400	sst	1400	sst	ν CN
1375	sst	1355	sst	ν CN
1158	s	1158	s	ν Ring
1130	ss			
1105	ss	1112	s	
1030	ss			
918	ss			
800	m	798	m	γ Ring
772	ss			
760	ss			
750	m			
730	st	730	st	ν NCl
		725	ss	
715	st	710	st	ν NCl
670	ss	665	ss	
580	s	585	ss	δ CO
452	s	455	s	δ CO, γ CO
380	ss			ν HgCl
358	m	360	ss	
345	m	345	m	ν HgN
288	ss			
245	s	245	s	δ NCl
225	ss	225	ss	γ NCl

Abb. 4. Schwingungsspektren von CH_3-Hg-$N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. III)

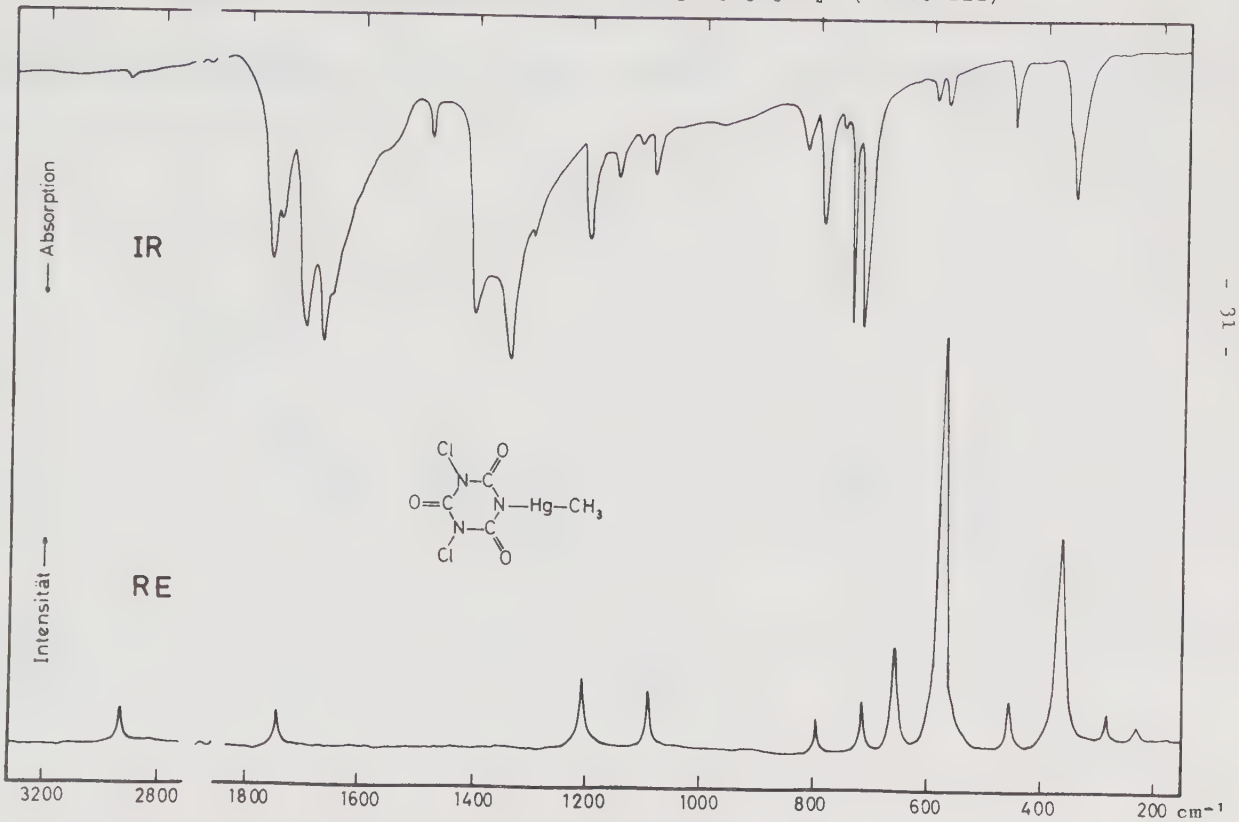


Abb. 5. IR-Spektrum von $(CH_3Hg)_2$-$N_3C_3O_3Cl$ (Verb. IV)

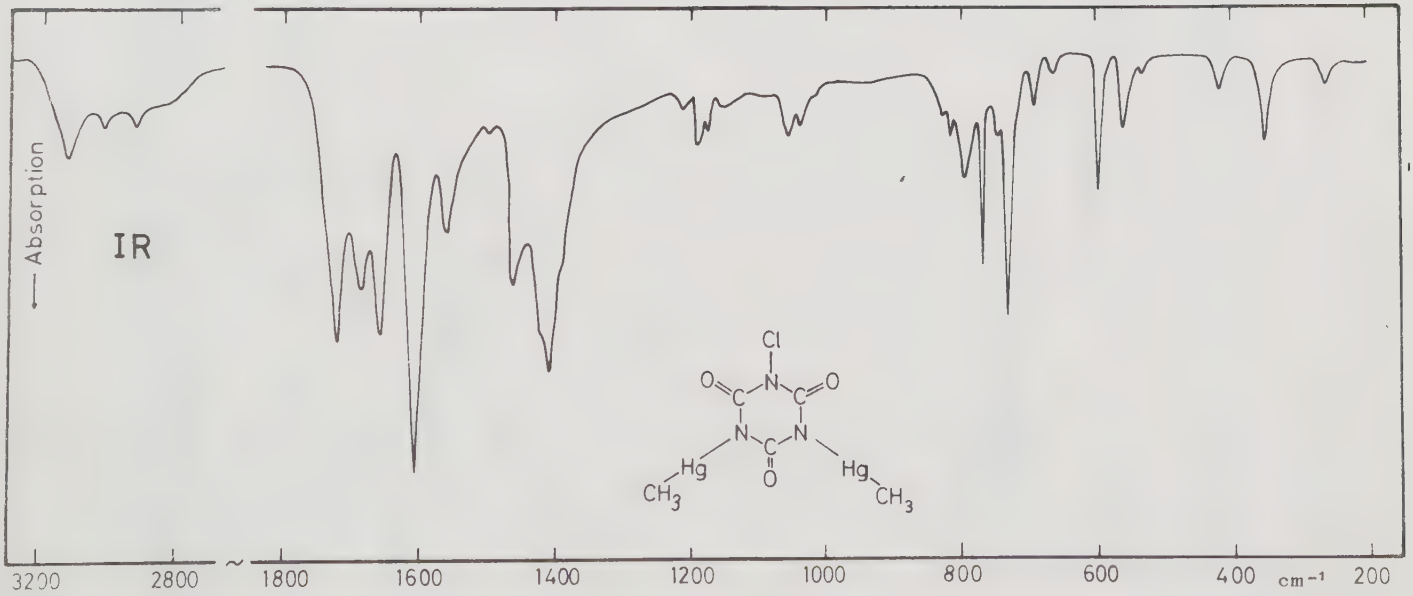


Tabelle 4 Fortsetzung

Verb. III				Verb. IV		
IR cm^{-1}	Intens.	RE cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
2920	ss	2931	s	2930	ss	νCH_3
1760	m			1720	st	νCO
1745	ss	1746	s			
1695	sst			1680	s	νCO
1670	sst			1655	m	νCO
1655	Sch			1605	sst	νCO
				1555	s	
				1500	ss	
1480	s			1460	s	νCN
				1420	Sch	
1400	st			1410	st	νCN
				1395	Sch	δCH_3
1200	m	1203	m	1210	ss	δCH_3
				1190	s	δCH_3
				1175	ss	
1155	s			1150	ss	ν Ring
1110	ss					
1090	s	1091	m	1060	s	
				1040	ss	
				825	ss	
				815	ss	
820	s-m			800	s-m	γ Ring
790	m	798	s	770	m	ρCH_3
758	ss			745	ss	
735	st					νNCl
715	st	715	s	732	st	νNCl
				690	s	
		645	m			γ Ring
595	ss			595	ss	νHgC
572	ss	570	sst	560	s	νHgC
455	s-m	456	s	418	s	δCO, γCO
355	Sch	362	st	355	m	νHgN
345	m					δ Ring
		286	ss	260	ss	δNCl

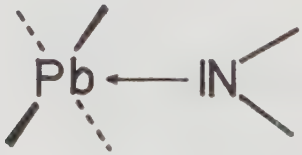
IV.4 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Bleitetramethyl

Entsprechend den Gleichungen 8-9 wurde $(ClNCO)_3$ mit Bleitetramethyl in verschiedenen Molverhältnissen umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + Pb(CH_3)_4 \rightarrow (CH_3)_3Pb\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + CH_3Cl \qquad (8)$$

$$(ClNCO)_3 + 2\ Pb(CH_3)_4 \rightarrow ((CH_3)_3Pb)_2\text{-}N_3C_3O_3Cl + 2\ CH_3Cl \qquad (9)$$

Im Gegensatz zu Quecksilberdimethyl reagiert Bleitetramethyl mit $(ClNCO)_3$ bereits bei 20°C unter stark exothermer Wärmetönung. In C_2Cl_4 oder CCl_4 als Lösungsmittel kann die Reaktion gut kontrolliert werden. Dabei tritt Substitution von einem, höchstens zwei Chloratomen ein. Hier wird man, wie in anderen Fällen, den Primärschritt der Reaktion in einer nucleophilen Wechselwirkung des N-Atomes der N-Cl-Verbindung mit dem Acceptoratom des Reaktanden, hier dem Pb-Atom, anzunehmen haben:



Die nach (8) und (9) erhaltenen Produkte verhalten sich chemisch und physikalisch wie die analogen Quecksilberverbindungen.
Die IR-Spektren zeigen den gleichen Gang, wie er bei den Quecksilberverbindungen beschrieben ist. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Spektren von $(CH_3)_3Pb$-Halogeniden [87,88]. Die Pb-N-Valenzschwingung kann mit einiger Sicherheit bei 340 cm^{-1} entsprechend der Quecksilberverbindung (355 cm^{-1}) zugeordnet werden. In der Literatur [8] finden sich Werte für Pb-N-Valenzschwingungen zwischen 400 und 200 cm^{-1}. Die Beobachtung zweier Pb-C-Valenzschwingungen im IR-Spektrum spricht für die lokale Symmetrie C_{3v} am Bleiatom, die hier im Gegensatz zu zahlreichen planar konfigurierten R_3Pb-X-Verbindungen steht. Bei den Trimethylbleihalogeniden zeigt sich [87,101], daß die 3 Methylgruppen mit dem Bleiatom nahezu in einer Ebene liegen und daher die symmetrische Pb-C-Valenzschwingung im IR-Spektrum nur sehr schwach auftritt.
Das Halogenatom ist Brückenatom zum nächsten $(CH_3)_3PbCl$-Molekül, so daß sich für das Bleiatom eine oktaedrische Umgebung ergibt. Auch hier, wie schon bei den analogen Quecksilberverbindungen, ist die starke Verschiebung der C-O-Valenzschwingung zu bemerken, die jedoch erst bei der Substitution von zwei Chloratomen durch zwei $(CH_3)_3Pb$-Gruppen auftritt.

Abb. 6. IR-Spektrum von $(CH_3)_3Pb-N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. V)

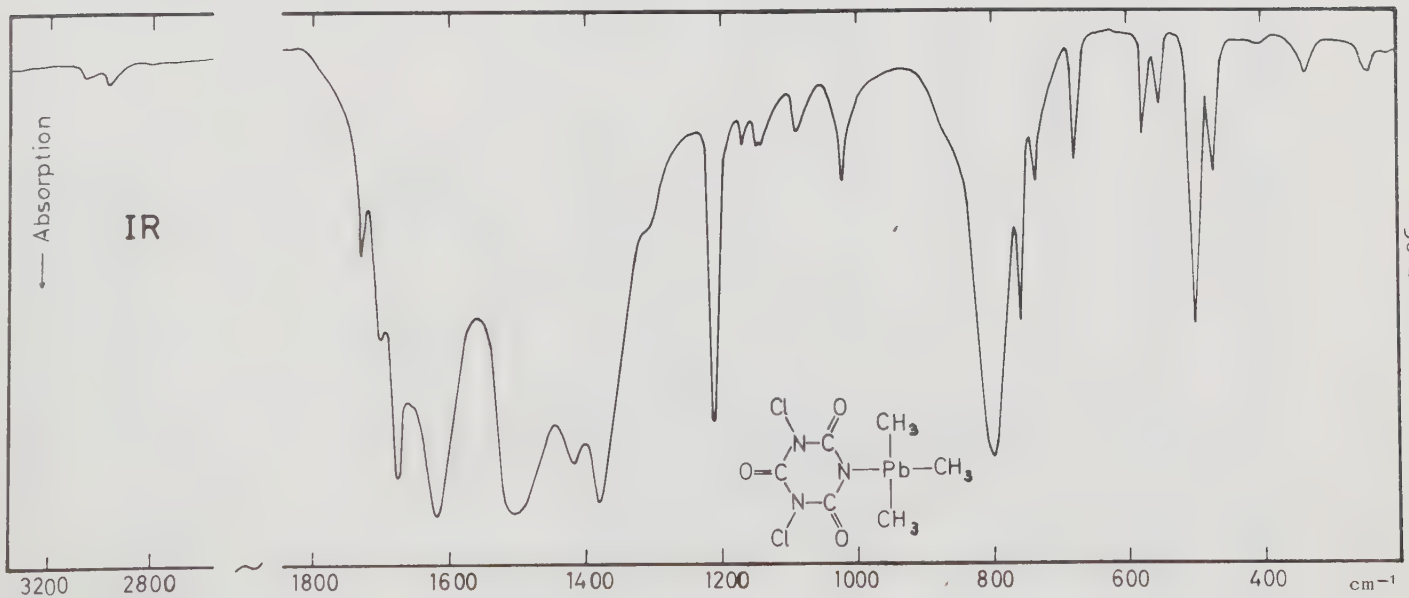


Abb. 7. IR-Spektrum von $((CH_3)_3Pb)_2\text{-}N_3C_3O_3Cl$ (Verb. VI)

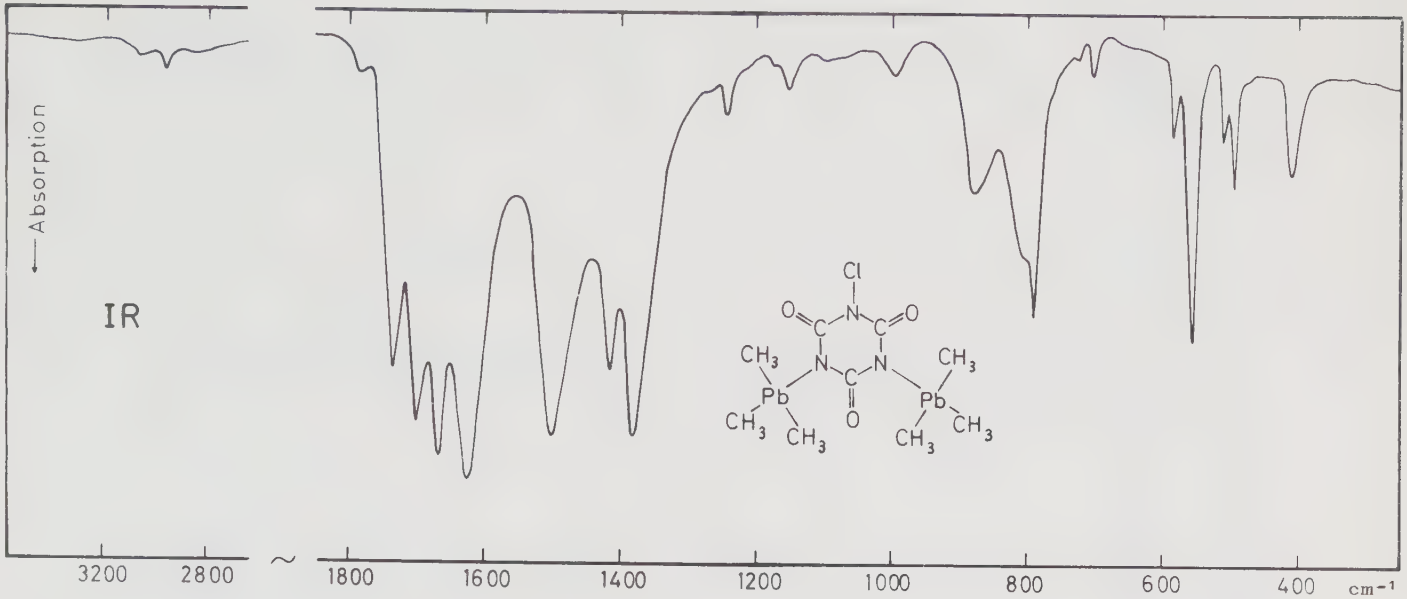


Tabelle 5

Schwingungsspektren und Zuordnung von Bleicyanuraten

Verb. V		Verb. VI		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
2990	ss	2990	ss	νCH_3
2930	ss	2930	ss	νCH_3
		2300	ss	
1730	s	1780	s	
		1730	st	νCO
1700	m	1695	st	νCO
1675	sst	1670	sst	νCO
1620	sst	1620	sst	νCO
1500	sst	1500	sst	νCN
1415	s	1415	st	νCN
1380	sst	1380	sst	δCH_3
1350	Sch			
1210	sst	1240	s	ν Ring
1170	ss	1175	ss	δCH_3
1140	ss	1150	s	
1100	s-m	1100	ss	
1020	m	990	ss	
870	Sch	875	s	
800	sst	800	Sch	γ Ring
760	m	790	m	ρCH_3
735	ss	720	ss	
680	s-m	700	s	δNCl
575	s-m	580	s	δCO
550	s	555	st	γCO
500	m	510	s	νPbC_3
470	s-m	495	m	νPbC_3
400	ss	410	m	δCO
340	s			νPbN
245	s			γNCl

IV.5 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Zinnverbindungen

Entsprechend den Gleichungen 10-14 wurde $(ClNCO)_3$ mit $Sn(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_3Cl$, $Sn(CH_3)_2Cl_2$ und $SnCl_4$ umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + Sn(CH_3)_4 \longrightarrow (CH_3)_3Sn\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + CH_3Cl \quad (10)$$

$$(ClNCO)_3 + 2\ Sn(CH_3)_4 \longrightarrow ((CH_3)_3Sn)_2\text{-}N_3C_3O_3Cl + 2\ CH_3Cl \quad (11)$$

$$(ClNCO)_3 + Cl\text{-}Sn(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3Sn\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \quad (12)$$

$$2\ (ClNCO)_3 + Cl_2Sn(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2Sn\text{-}(C_3N_3O_3Cl_2)_2 + 2\ Cl_2 \quad (13)$$

$$(ClNCO)_3 + SnCl_4 \longrightarrow Cl_3Sn\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \quad (14)$$

In allen Fällen erhält man weiße, kristalline Verbindungen mit schwachem Geruch nach $Sn(CH_3)_4$.

Sie sind unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln und verhalten sich in vielen ihrer Eigenschaften den Quecksilberverbindungen analog.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktion zwischen $Sn(CH_3)_4$ und $(ClNCO)_3$ nur bei erhöhter Temperatur in Gang kommt, während die gleiche Umsetzung mit $Pb(CH_3)_4$ exotherm verläuft. Ebenso erfolgte in Acetonitril keine Reaktion, offenbar, weil sich hier $Sn(CH_3)_4$-Acetonitril-Addukte [89,103] bilden und die Reaktion verhindern. Dagegen ist die Umsetzung mit $Cl_2Sn(CH_3)_2$ auch in CH_3CN möglich. Sämtliche Spektren der Zinnverbindungen sind untereinander sehr ähnlich und gleichen denen der Quecksilberverbindungen, und das dort Gesagte gilt auch hier. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Arbeiten [8,90,91,92]. Bemerkenswert

ist noch, daß in der Verbindung VII (Trimethylzinndichlorocyanurat) zwei mittelstarke Sn-C-Valenzschwingungen auftreten (555, 535 cm^{-1}). Somit ist am Zinnatom eine lokale Symmetrie C_{3v} vorhanden, wie sie auch für $(CH_3)_3SnCl$ [90] nachgewiesen wurde. Die analogen Frequenzen liegen dort bei 545 und 513 cm^{-1}.

Abb. 8. IR-Spektrum von $(CH_3)_3Sn-N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. VII)

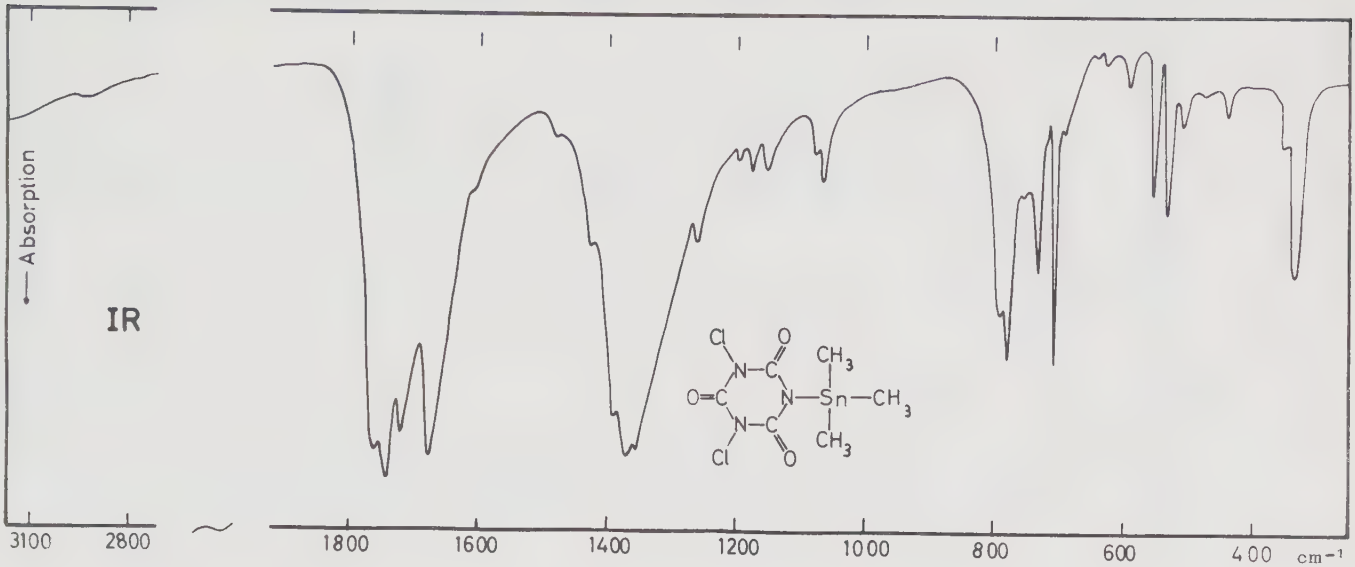


Abb. 9. IR-Spektrum von $((CH_3)_3Sn)_2\text{-}N_3C_3O_3Cl$ (Verb. VIII)

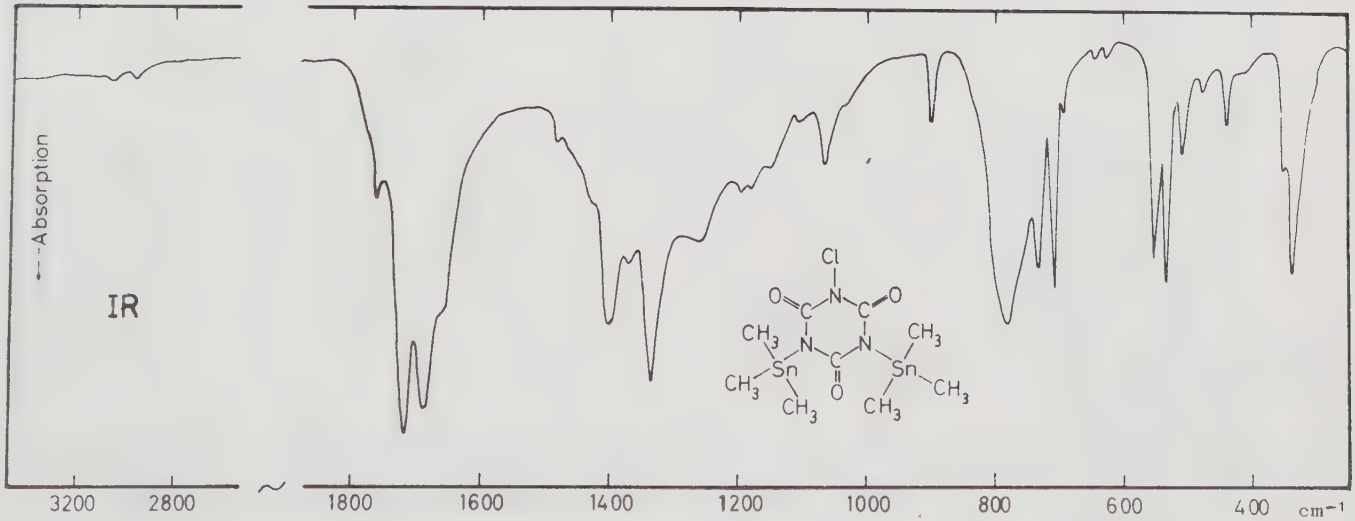


Tabelle 6

Schwingungsspektrum und Zuordnung von Zinncyanuraten

Verb. VII		Verb. VIII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
		2990	ss	νCH_3
2920	ss	2920	ss	νCH_3
1765	st	1765	s	
1740	sst			νCO
1730	st	1720	sst	νCO
1670	sst	1685	sst	νCO
1610	Sch	1660	Sch	
1480	ss	1480	ss	
1430	ss	1425	Sch	
1390	st	1400	st	νCN
1370	sst	1365	ss	δCH_3
1355	st	1335	st	νCN
1260	ss	1260	ss	
1200	ss	1200	ss	
1180	ss	1180	ss	ν Ring
1158	ss	1150	ss	δCH_3
1080	ss	1105	ss	
1070	s	1065	ss	
		900	s	
790	s	790	Sch	γ Ring
780	st	780	st	ρCH_3
760	ss	750	Sch	
735	m	730	m	νNCl
710	st	710	st	νNCl
705	ss			
695	ss	690	ss	
640	ss	640	ss	
625	ss	625	ss	

Tabelle 6 Fortsetzung

Verb. VII		Verb. VIII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
590	s			
555	m	555	m	ν SnC_3
535	m	535	st	ν SnC_3
510	s	510	s	δ CO
470	ss	480	ss	ν SnN
440	s	440	s	δ CO
350	ss	350	ss	δ Ring
335	m-st	335	m	δ Ring
		250	s	δ NCl

Abb. 10. IR-Spektrum von $(CH_3)_2Sn-(N_3C_3O_3Cl_2)_2$ (Verb. IX)

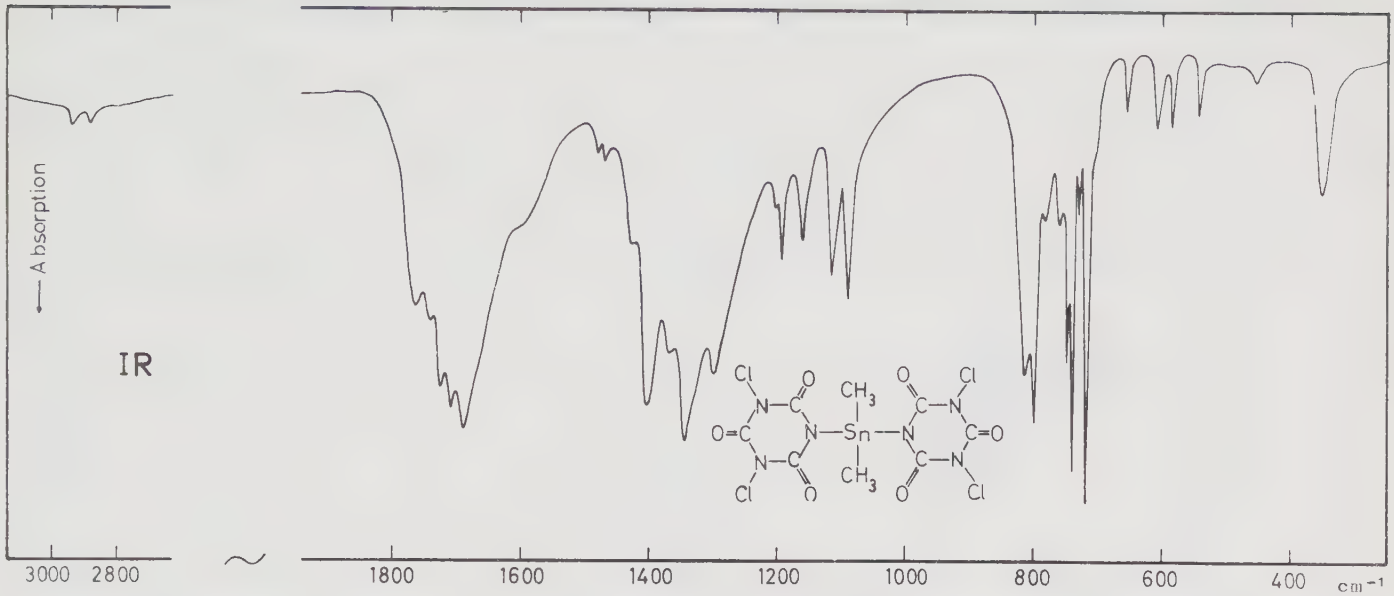


Abb. 11. IR-Spektrum von $Cl_3Sn-N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. X)

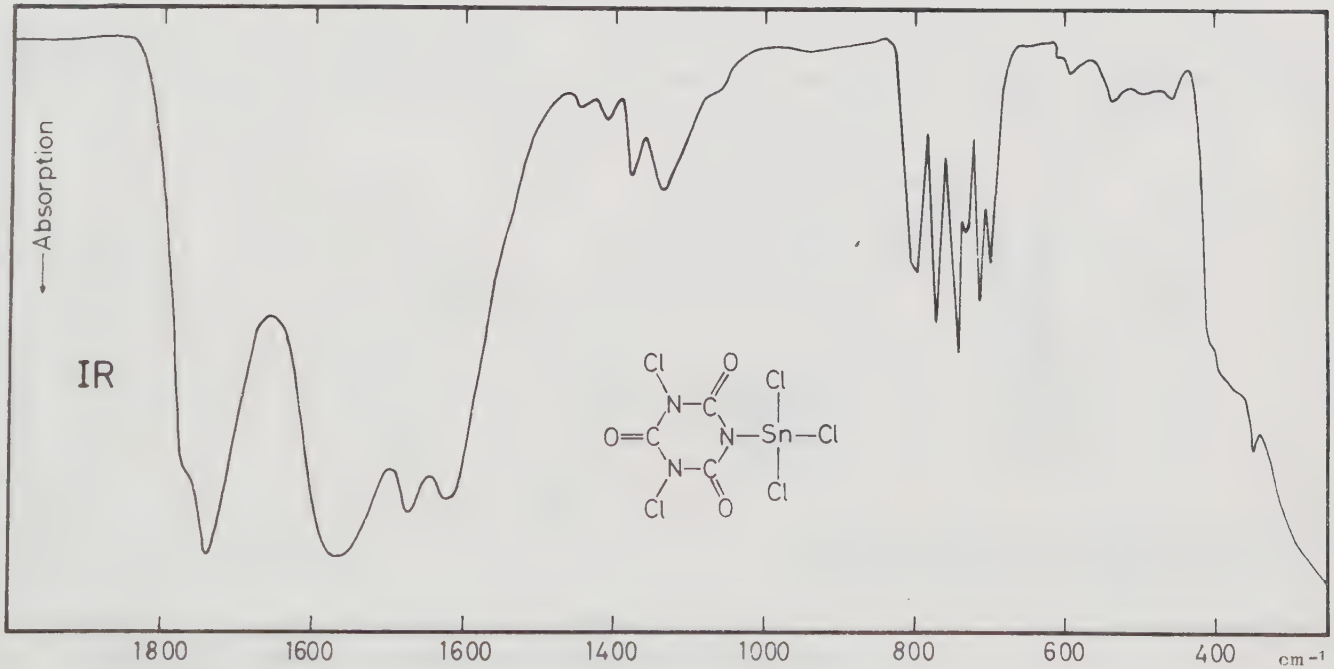


Tabelle 6 Fortsetzung

Schwingungsspektrum und Zuordnung von Zinncyanuraten

Verb. IX		Verb. X		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
2290	ss	2290	ss	ν_{as} CH_3
2880	ss			ν_s CH_3
1765	ss	1770	Sch	
1735	st	1740	sst	ν CO
1710	st			
1690	sst	1570	sst	ν CO
1600	Sch			
1480	ss			
1470	ss			
1430	ss			
1400	sst	1470	st	ν CN
1375	s			δ_s CH_3
1335	sst	1420	st	ν CN
1300	st			
		1240	ss	
1195	s			δ_{as} CH_3
1160	s	1175	s	
1115	m	1140	m	ν Ring
1090	m	1060	Sch	
815	s			ρ CH_3
		805	Sch	
800	sst	795	m	γ Ring
760	ss			
745	st	760	st	ν NCl
740	sst	740	st	ν NCl
715	sst	715	st	ν NCl
		700	m	
655	s			

Tabelle 6 Fortsetzung

Verb. IX		Verb. X		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
610	s	610	ss	
585	s	590	ss	νSnC_3, γCO
540	s	540	s	νSnC_3, δCO
		490	ss	
455	ss	460	s	νSnN, δCO
		370	Sch	
350	m	350	m	δ Ring, $\nu SnCl$

IV.6 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Silicium- und Germaniumverbindungen

Entsprechend den Gleichungen 15-18 wurde $(ClNCO)_3$ mit $(CH_3)_4Si$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_4Ge$ und $(CH_3)_3GeCl$ umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + (CH_3)_4Si \not\longrightarrow \qquad (15)$$

$$(ClNCO)_3 + (CH_3)_3Si\text{-}Cl \longrightarrow \text{Folgereaktionen} \qquad (16)$$

$$(ClNCO)_3 + (CH_3)_4Ge \not\longrightarrow \qquad (17)$$

$$(ClNCO)_3 + (CH_3)_3Ge\text{-}Cl \longrightarrow \text{Folgereaktionen} \qquad (18)$$

Substitutionsreaktionen der gewünschten Art traten bei den Umsetzungen 15 und 17 nicht ein. Dies ist für diese Verbindungen eine erstaunliche Tatsache. Dagegen konnte in den beiden anderen Fällen (16, 18) eine Umsetzung beobachtet werden. Das primär entstandene Chlor reagiert dann allerdings mit der Methylgruppe weiter unter HCl-Bildung. Diese hydrolysiert dann ein Molekül Trichlorcyanursäure. Man erhält somit ein Produktgemisch, das sich nicht trennen läßt. Auch Umsetzungen bei tieferen Temperaturen und Lichtausschluß zeigten keinen anderen Reaktionsverlauf.

Reaktionsmechanismus der Umsetzungen

Vergleicht man die Reaktionsenthalpien und Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen der Trichlorcyanursäure mit $Pb(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_4$, $Ge(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$, so stellt man eine starke Abnahme von Blei nach Zinn fest, Germanium und Silizium reagieren dabei überhaupt nicht mehr. Bei vergleichbaren Metall-Kohlenstoff-Bindungsstärken von etwa 50 kcal/mol [93,102] und ähnlichen Elektronegativitäten [35] (Pb: 1.55, Sn: 1.72, Ge: 2.02 und Si: 1.74) und gleichem sterischen Bau (T_d) sollte dies nicht der Fall sein. Ein ähnliches kinetisches Verhalten wurde auch bei den Umsetzungen von $SnCl_4$ und $SiCl_4$ mit Cl_2O beobachtet [63,94]. Für alle diese Reaktionen ist demnach primär eine Adduktbildung zwischen dem Metallatom und dem Stickstoffatom der $(ClNCO)_3$ anzunehmen. Diese ist bei den Zinn- und Bleiverbindungen möglich, bei den Silizium- und Germaniumverbindungen aus räumlichen Gründen nicht möglich bzw. behindert.

IV.7 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Phosphorverbindungen

Entsprechend den Gleichungen 19-21 wurde $(ClNCO)_3$ mit Phosphorverbindungen umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + PCl_3 \longrightarrow Cl_2PNCO + Cl_2 \qquad (19)$$
$$\longrightarrow \text{Folgereaktionen}$$

$$(ClNCO)_3 + PCl_5 \longrightarrow Cl_4PNCO + Cl_2 \qquad (20)$$
$$\longrightarrow \text{Folgereaktionen}$$

$$(ClNCO)_3 + POCl_3 \longrightarrow OPCl_2NCO + Cl_2 \qquad (21)$$
$$\longrightarrow \text{Folgereaktionen}$$

Phosphor-III- und Phosphor-V-Verbindungen reagieren mit Trichlorcyanursäure in stark exothermer Reaktion auch bei tiefen Temperaturen. Dabei wird der C_3N_3-Ring der Säure aufgespalten, und es bilden sich in CCl_4 und C_2Cl_4 als Lösungsmittel verschiedene Chlorophosphorisocyanate neben Substitutionsprodukten der $(ClNCO)_3$. Dies zeigt sich im IR-Spektrum im Auftreten der NCO-Valenzschwingungen (2210, 2160 cm^{-1}) und der C-O-Valenzschwingungen der substituierten $(ClNCO)_3$ bei 1750, 1620 und 1570 cm^{-1}. Beim Abziehen des Lösungsmittels wird die Flüssigkeit viskoser und erstarrt glasartig. Dabei tritt offensichtlich Polymerisation ein [94], und es entstehen Phospha-V-triazinderivate, die mit vorhandenen N-Chloraminen (Trichlorcyanursäure) weiterreagieren [95]. Die so erhaltenen Produkte enthalten verschiedene Polymerisationsstufen und $P(NCO)_n$-Gruppen nebeneinander. Das Substanzgemisch läßt sich durch erneute Zugabe von Lösungsmittel nicht mehr in die monomeren Verbindungen zurückverwandeln.

IV.8 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Antimonverbindungen

Entsprechend den Gleichungen 22-23 wurde $(ClNCO)_3$ mit Antimonverbindungen umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + SbCl_3 \longrightarrow Cl_nSb(NCO)_{3-n} + Cl_2 \qquad (22)$$
$$\longrightarrow \text{Folgereaktionen}$$

$$(ClNCO)_3 + SbCl_5 \longrightarrow Cl_nSb(NCO)_{5-n} + Cl_2 \qquad (23)$$
$$\longrightarrow \text{Folgereaktionen}$$

Die eingesetzten Antimonhalogenide reagierten mit $(ClNCO)_3$ in gleicher Weise wie die analogen Phosphorverbindungen. Auch die Substitutionsprodukte waren denen des Phosphors ähnlich. Versuche zur Trennung der verschiedenen Chloroantimonisocyanate waren wegen der dabei auftretenden Polymerisation erfolglos. Im IR-Spektrum traten bei 2210 cm^{-1} die NCO-Valenzschwingungen und bei 1750, 1620 und 1570 cm^{-1} die C-O-Valenzschwingungen der substituierten $(ClNCO)_3$ auf. Es handelte sich also um ein Gemisch verschiedener Substanzen.

IV.9 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Arsenverbindungen

Gemäß der Gleichung 24 wurde $(ClNCO)_3$ mit Arsentrichlorid umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + AsCl_3 \longrightarrow Cl_2As\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \qquad (24)$$

$AsCl_3$ ist ein gutes Lösungsmittel für $(ClNCO)_3$ und reagiert mit diesem ab 105°C, wobei das Reaktionsprodukt aus der Lösung ausfällt. In dieser Umsetzung konnte trotz großem Überschuß und 145°C Siedetemperatur nur 1 Cl-Atom der $(ClNCO)_3$ ersetzt werden.

Das IR-Spektrum ist sehr ähnlich dem der Quecksilber-Verbindung (III). Auch hier tritt kaum eine Verschiebung der charakteristischen Frequenzen der Trichlorcyanursäure auf. Die Geometrie des Moleküles bleibt somit vermutlich erhalten. Die As-N-Valenzschwingung kann nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da der relativ starken Bande bei 370 cm^{-1} sicher As-Cl-Valenzcharakter zukommt. Zum Vergleich [8] : $AsCl_3$: 370, 405 cm^{-1}.

Abb. 12. IR-Spektrum von $Cl_2As\text{-}N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. XI)

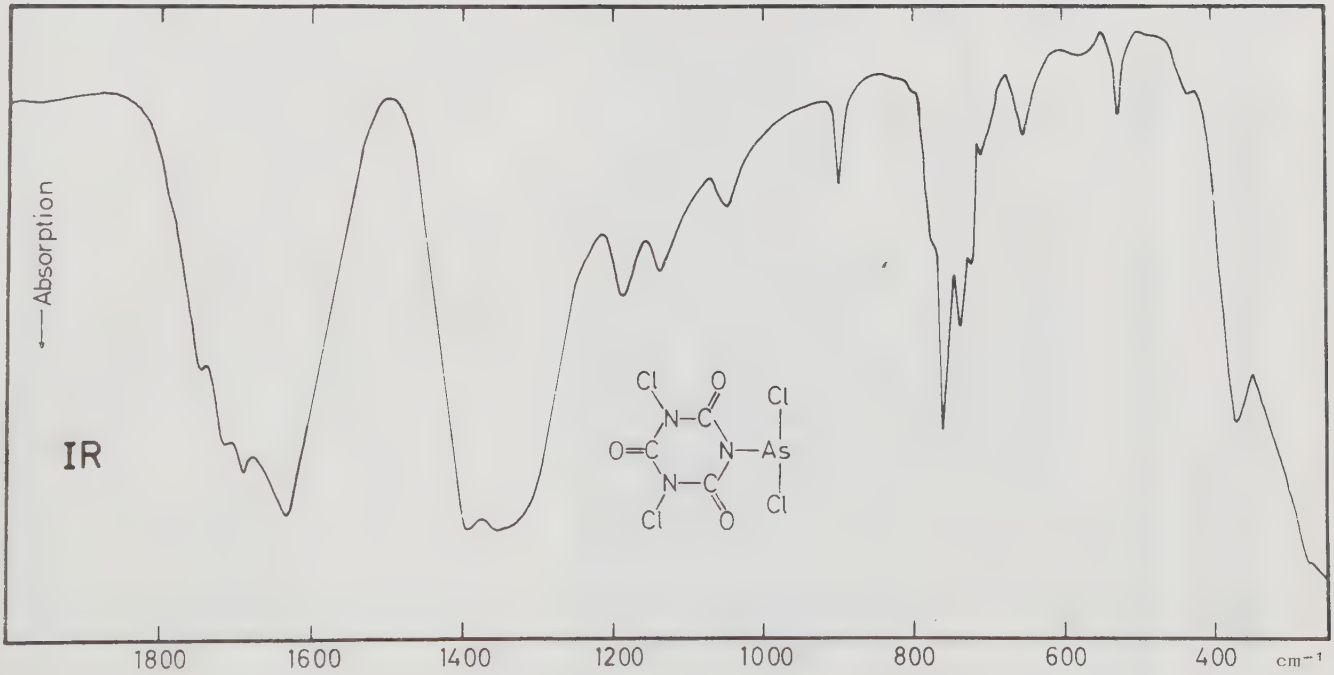


Tabelle 7

Schwingungsspektrum und Zuordnung von Arsencyanurat

Verb. XI

IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
1745	ss	
1715	s	
1690	st	ν CO
1630	sst	ν CO
1390	sst	ν CN
1350	sst	ν CN
1190	s	
1140	s	
1050	s	
900	m	
800	ss	
775	Sch	γ Ring
760	st	ν NCl
740	s	
720	ss	
710	ss	ν NCl
660	s	
570	ss	
530	s	
430	s	δ CO
390	Sch	ν AsCl
370	s	ν AsCl

IV.10 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Cerchlorid und Nickelchlorid

Entsprechend den Gleichungen 25-26 wurde $(ClNCO)_3$ mit wasserfreiem Cer- und Nickelchlorid umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + CeCl_3 \not\rightarrow$$

$$(ClNCO)_3 + NiCl_2 \not\rightarrow$$

In beiden Fällen erfolgte keine Reaktion. Auch längeres Erhitzen auf 145°C in C_2Cl_4 brachte keinen Erfolg. Beide Stoffe haben eine zu hohe Gitterenergie, die nicht überwunden werden konnte.

IV.11 Reaktionen der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Eisenchlorid

Gemäß den Gleichungen 27-28 wurde $(ClNCO)_3$ mit wasserfreiem Eisenchlorid umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + FeCl_3 \longrightarrow Cl_2Fe\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \quad (27)$$

$$3\ (ClNCO)_3 + FeCl_3 \longrightarrow Fe(N_3C_3O_3Cl_2)_3 + 3\ Cl_2 \quad (28)$$

Wasserfreies $FeCl_3$ reagiert im stöchiometrischen Verhältnis mit der Trichlorcyanursäure in C_2Cl_4 glatt nach obigen Gleichungen. Die Reaktionen beginnen ab 100°C mit Chlorentwicklung und sind schnell beendet. Parallel dazu verläuft eine Farbänderung von braunschwarz ($FeCl_3$) nach gelbbraun (27) bzw. gelb (28). Beide Verbindungen sind stark hydrolyseempfindlich und reagieren explosionsartig mit Na_2O_2. Sie werden von Äther oder Acetonitril zu dunklen viskosen Flüssigkeiten zersetzt, die nicht mehr kristallisieren. Es bilden sich dabei wahrscheinlich Solvate. Ihre IR-Spektren sind sehr ähnlich und wurden mit Hilfe bekannter Verbindungen [8] zugeordnet. Die Fe-N-Valenzschwingung wurde bei 375 cm^{-1} zugeordnet. In $Fe(N_2H_4)_2Cl_2$ liegt sie bei 369 cm^{-1} [97], im $Fe(NCO)_4$ [8] bei 325 cm^{-1} [98].

Abb. 13. IR-Spektrum von $Cl_2Fe\text{-}N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. XII)

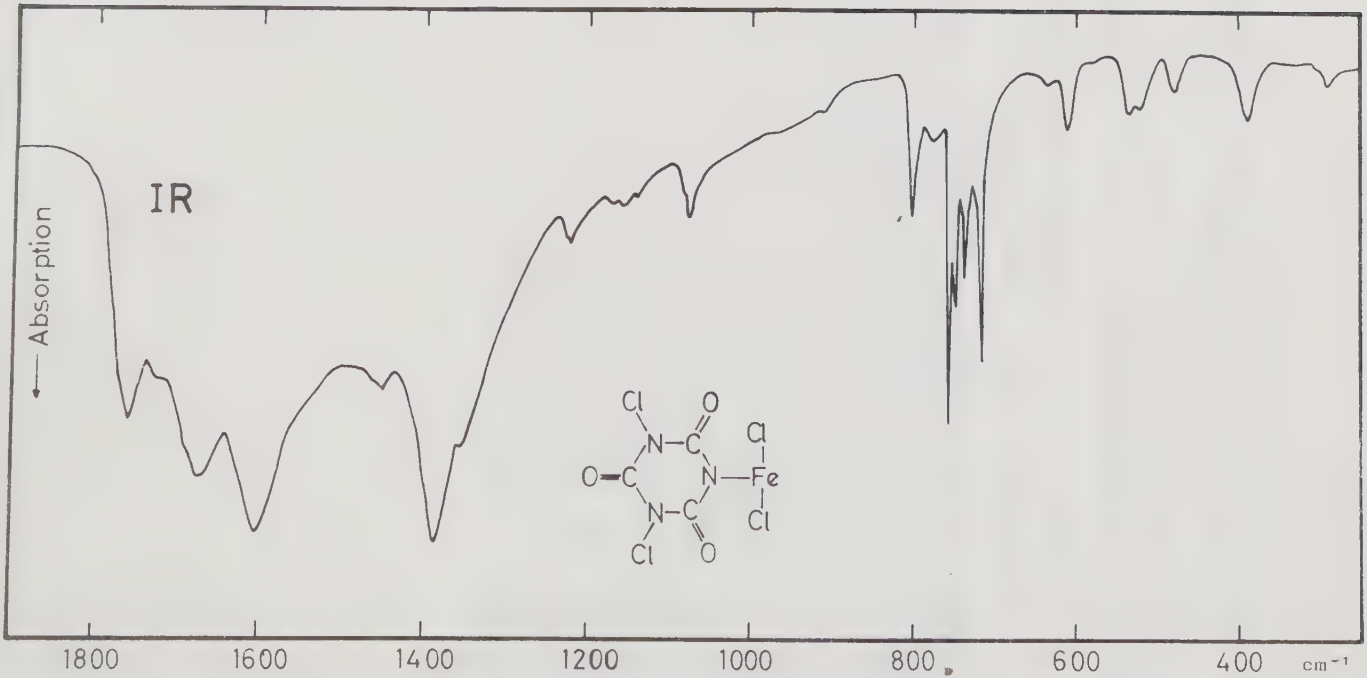


Abb. 14. IR-Spektrum von Fe-$(N_3C_3O_3Cl_2)_3$ (Verb. XIII)

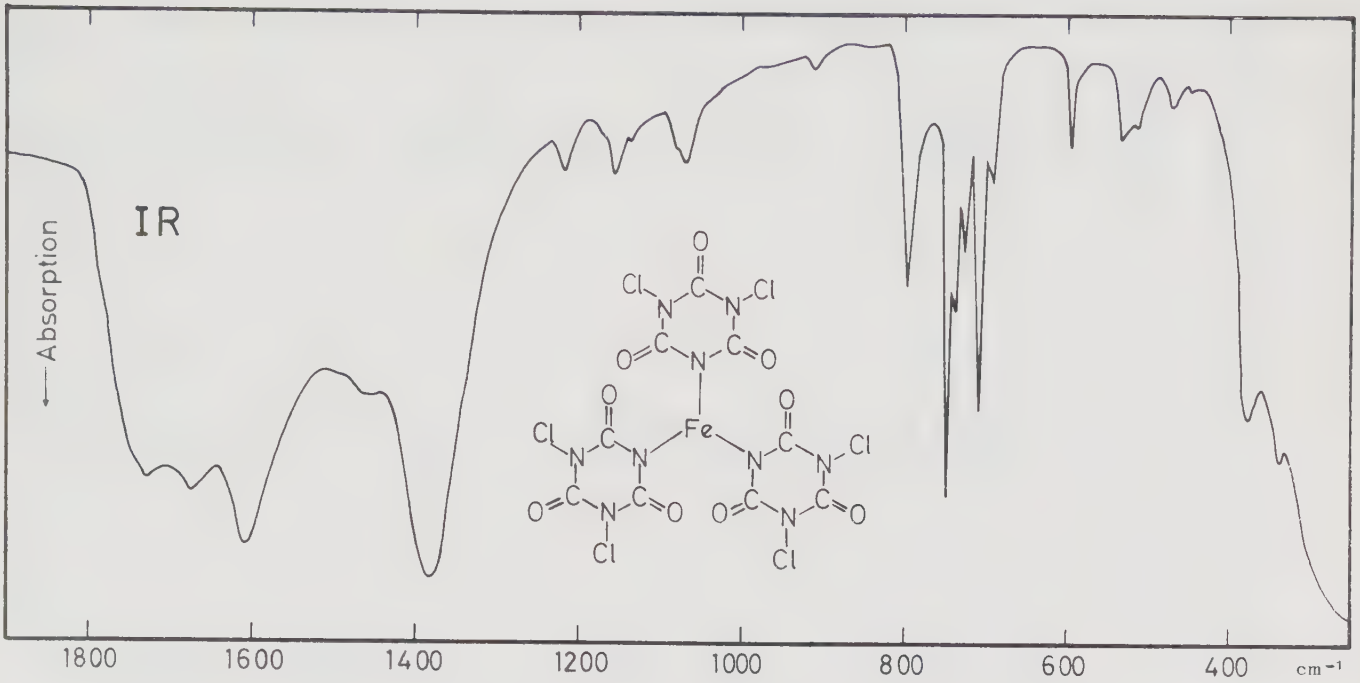


Tabelle 8

Schwingungsspektren und Zuordnung von Eisencyanuraten

Verb. XII		Verb. XIII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
1760	st	1725	st	ν CO
1730	ss			
1670	st	1675	st	ν CO
1605	sst	1605	sst	ν CO
1455	ss	1450	ss	ν CN
1385	sst	1380	sst	ν CN
1350	ss			
1225	ss	1220	s	
1220	ss			
1170	ss	1170	ss	ν Ring
1155	ss	1155	s	
1140	ss	1140	ss	
1075	s	1070	s	
910	ss	910	ss	
800	m	795	m	γ Ring
775	ss			
755	st	745	st	ν NCl
745	s	740	s	
735	m	725	m	ν NCl
715	st	710	st	ν NCl
630	ss	690	ss	
610	s	600	s	
535	s	535	s	
520	s	515	ss	δ CO
		470	ss	ν FeN, ν FeCl
		450	ss	δ CO
425	s			ν FeN
380	s	375	s	δ Ring
		340	ss	
290	ss			δ NCl

IV.12 Reaktion der Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ mit Kupferchlorid

Gemäß der Gleichung 29 wurde $(ClNCO)_3$ mit wasserfreiem Kupferchlorid umgesetzt.

$$(ClNCO)_3 + CuCl_2 \longrightarrow ClCu\text{-}N_3C_3O_3Cl_2 + Cl_2 \qquad (29)$$

Wasserfreies Kupferchlorid [99] reagiert mit der Trichlorcyanursäure in C_2Cl_4 in heterogener Reaktion. Die Umsetzung kommt bei 100°C in Gang und läßt sich an Hand der Farbänderung von gelb $(CuCl_2)$ nach blaugrün verfolgen. Die Verbindung verhält sich chemisch und physikalisch wie die entsprechende Eisenverbindung, auch das IR-Spektrum ist diesem analog.

In $Cu(N_2H_4)_2Cl_2$ wurde die Cu-N-Valenzschwingung bei 440 cm^{-1} zugeordnet [98], doch konnte hier keine entsprechende Bande gefunden werden.

Abb. 15. IR-Spektrum von $ClCu\text{-}N_3C_3O_3Cl_2$ (Verb. XIV)

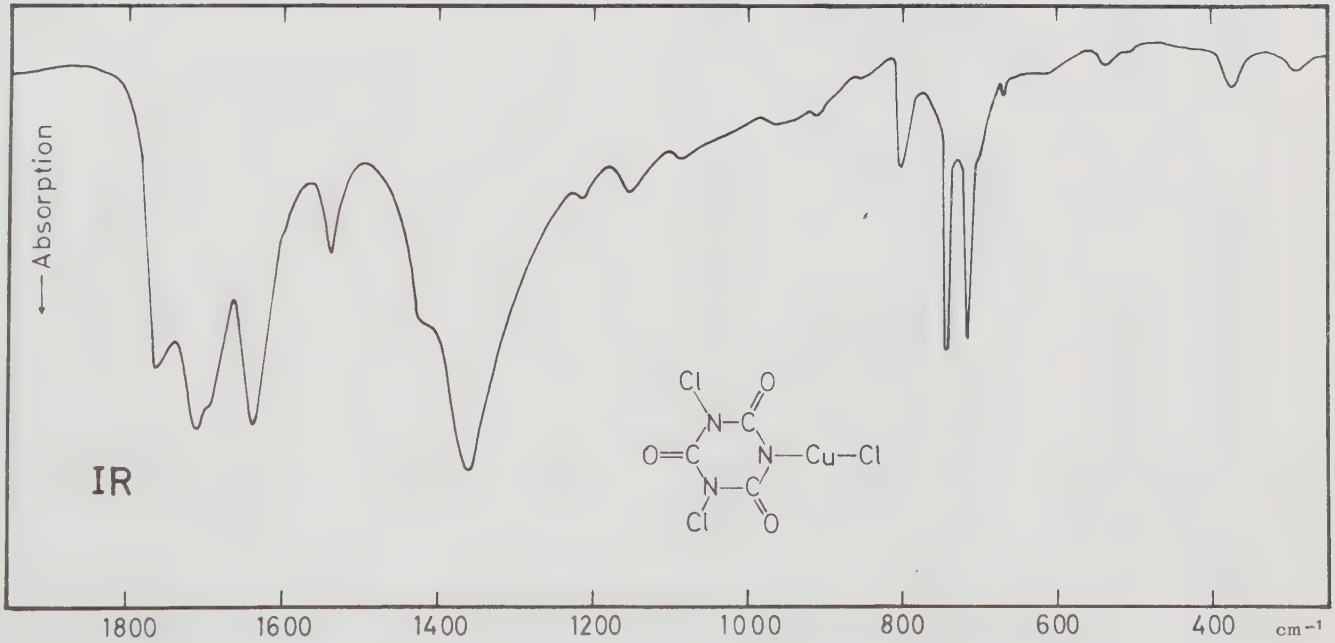


Tabelle 9

Schwingungsspektrum und Zuordnung von Kupfercyanurat

Verb. XIV

IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
1760	st	ν CO
1710	sst	ν CO
1690	Sch	ν CO
1640	sst	ν CO
1540	s-m	
1420	Sch	δ CN
1360	sst	ν CN
1210	ss	
1150	s	δ Ring
1085	ss	
960	ss	
910	ss	
800	s-m	γ Ring
740	st	δ NCl
715	st	ν NCl
700	Sch	
670	ss	
540	ss	δ CO, ν CuCl
370	ss	δ Ring
290	ss	δ NCl

IV.13 Trichlorcyanursäure $(ClNCO)_3$ als Chlorierungsmittel

Chlorierungen verlaufen radikalisch oder mit Chlorkationen. Dazu zählen Verbindungen, die im Übergangszustand Cl^+-Spezies übertragen, wie z.B. NaOCl, t-Butylhypochlorid, Chloramin-T oder Trichlorcyanursäure.

$(ClNCO)_3$ wird durch Chlorierung von Natriumcyanurat unter Bestrahlung mit UV-Licht hergestellt und enthält stark positiv polarisiertes Chlor. Dieses kann nur sehr leicht auf andere N-H-Verbindungen übertragen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf diese Weise

N-Chlorphthalimid
N-Chlorsuccinimid
N-Chlor-N,N'-dimethylharnstoff
N,N'-Dichlordimethylharnstoff
N-Chloracetamid
N-Chlordimethylamin

hergestellt. Die Verbindungen wurden analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert und waren sehr rein. Bei diesen Chlorierungen sekundärer und primärer Amine wurden nacheinander 1, 2 oder 3 Chloratome der $(ClNCO)_3$ durch Wasserstoffatome ersetzt. Experimentell arbeitet man dabei am besten in Acetonitril, da die entstehenden Cyanursäuren darin unlöslich sind und so leicht von den entstehenden N-Chlorverbindungen abgetrennt werden können. Auffallend ist, daß auf diese Art einige Verbindungen nicht erhalten werden konnten, wie

N-Dichloracetamid
1,3-Dichlorhydantoin
1,3-Dichlorparabansäure

oder bei der Herstellung von N-Chlorsuccinimid nur ein

Cl-Atom der $(ClNCO)_3$ übertragen wurde. Daraus läßt sich ein gewisser Reaktivitätsgang feststellen, wie er auch bei der Chlorierung von Alkanen mit diesen N-Chlorverbindungen [45] beobachtet werden kann.

IV.14 Zusammenfassung

1. Trichlorcyanursäure ist eine Verbindung mit positiviertem Chlor. Sie ist stark hygroskopisch und nach Ersatz eines Cl-Atomes durch einen metallischen Rest unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. Bei den Umsetzungen ist in den meisten Fällen eine größere Aktivierungsenergie zu überwinden, und dann werden oft erst nach längerem Kochen ein, zwei bzw. drei Chloratome substituiert.

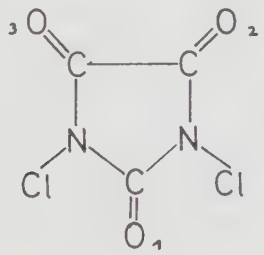
3. Die hergestellten Substanzen sind sehr schwer flüchtig, haben keinen definierten Schmelzpunkt und zersetzen sich bei 180 - 200°C.

4. $(ClNCO)_3$ ist elektronenziehend. Die Substitution des ersten Chloratomes durch +I-Gruppen wie $Pb(CH_3)_3$- oder CH_3-Hg- bewirkt jedoch nur eine geringe Verschiebung der C-O-Valenzschwingung. Die Substitution des zweiten Chloratomes hat eine starke, längerwellige Verschiebung dieser Frequenz zur Folge. Die Geometrie des Moleküles bleibt in allen Fällen erhalten.

5. $(ClNCO)_3$ ist ein gutes und bequemes Chlorierungsmittel für andere primäre und sekundäre Amine.

V 1,3-Dichlorparabansäure ($Cl_2N_2C_3O_3$)

1,3-Dichlorparabansäure ist in der Literatur schon lange beschrieben, ebenfalls viele ihrer Reaktionen [56]. Man gewinnt sie durch Chlorierung ihres Silbersalzes [96,105]. Da bisher das Schwingungsspektrum nicht bekannt ist, sei es hier angeführt. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Spektren von ähnlichen Verbindungen [74], insbesondere dem der Trichlorcyanursäure [6].



1,3-Dichlorparabansäure hat für ein 10-atomiges Molekül ein sehr einfaches Spektrum. Dieses legt eine planare Struktur mit C_{2v} nahe.

Tabelle 10

Symmetrie C_{2v}

A_1	a	p	9	νCO, νCO, νNCl, νCN_2, νCC, νCN
A_2	ia	dp	3	nichtebene Deformationsschwingungen
B_1	a	dp	8	νNCl, νCO, νCN, νCN_2
B_2	a	dp	4	Deformationsschwingungen

In der Tab. 10 sind für die Annahme der planaren Geometrie (Punktgruppe C_{2v}) die 10 Valenzschwingungen bezeichnet und bezüglich ihrer Zugehörigkeit zu den Schwingungsklassen geordnet. Bei Abweichung von der Planarität ergeben sich niedrigere Punktgruppen (C_s,C_1), zwischen denen schwingungsspektroskopisch im polykristallinen Zustand nicht unterschieden werden kann. Dagegen lassen sich bei Kenntnis des Raman-Spektrums anhand der nur in diesem Effekt bei Vorliegen der Punktgruppe C_{2v} aktiven nichtebenen Deformationsschwingungen der Klasse A_2 gegebenenfalls nähere Rückschlüsse ziehen. Das IR-Spektrum allein erlaubt daher nur eine qualitative Bandenzuordnung.

Die drei zu erwartenden C-O-Valenzschwingungen werden bei 1850, 1800 und 1740 cm^{-1} beobachtet. Aus Gründen der Intensität ordnen wir die stärkste Absorption bei 1740 cm^{-1} der asymmetrischen C-O-Valenzschwingung der Klasse B_1 zu. Für die Zuordnung von 1850 cm^{-1} zur C-O-Valenzschwingung (Sauerstoffatom O_1 der Abb. 7) ist der Vergleich der Kristallstruktur der H-Form der Parabansäure maßgeblich, wonach dieses O-Atom als einziges an keiner Wasserstoffbrückenbindung teilnimmt und somit als kurzwelligste Bande zu erwarten ist. Die Analogie der Spektren von H-Form und Cl-Form rechtfertigt diesen Zuordnungsvorschlag (s. Abb. 7). Die starken Banden bei 1350 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} verschieben sich bei der H-Form nach 1370 bzw. 1330 cm^{-1} und entsprechen der asymmetrischen und der symmetrischen C-N-Valenzschwingung. Mit diesen Werten liegen sie zwischen den Banden von C-N-Einfachbindungen (1050 cm^{-1}) und denen von C=N-Doppelbindungen (1556 cm^{-1}), wie sie z.B. im s-Triazin gefunden werden [71]. In der $(ClNCO)_3$ liegen die entsprechenden Banden bei 1428 und 1360 cm^{-1}. Hier zeigt sich der Einfluß der

C-C-Brücke in der 1,3-Dichlorparabansäure, was zu einer Schwächung der C-N-Bindung führt. Die beiden Absorptionsbanden 1135 und 960 cm^{-1} sind auch in der $(ClNCO)_3$ vorhanden und werden dort Ringschwingungen zugeschrieben. Die eine Bande bei 960 cm^{-1} ist in der Parabansäure nach 972 cm^{-1} verschoben und könnte somit den Masseneinfluß der Cl-Atome widerspiegeln. Eine Deformationsschwingung des ebenen Ringes findet sich bei 810 cm^{-1} fast lagekonstant auch bei der Parabansäure, Trichlorcyanursäure und dem Hydantoin. Die asymmetrische N-Cl-Valenzschwingung bei 710 cm^{-1} ist bei allen N-Cl-Verbindungen mit positivem Chlor zwischen 650 und 730 cm^{-1} zu finden,[68,7] während die symmetrische N-Cl-Valenzschwingung (650 cm^{-1}) nur geringfügig niedriger liegt, bei $HNCl_2$ bei 687 cm^{-1} und 666 cm^{-1} [56] und bei den Derivaten der Trichlorcyanursäure bei 735 bzw. 710 cm^{-1} für Verbindung III.

Beim Ersatz der Wasserstoffatome in der Parabansäure durch Chloratome erwartet man eine starke Verschiebung einiger Absorptionsbanden. So ist eine Verschiebung der C-O-Deformationsschwingung von 590 cm^{-1} (H-Form) nach 540 cm^{-1} (Cl-Form) zu beobachten. Dies kann man mit einer stärkeren intermolekularen Wechselwirkung der $Cl^{\delta+}$-Atome mit den $O^{\delta-}$-Atomen deuten. Im gleichen Sinne wird auch der kurze van der Waals'sche Abstand O-H von 2.837 Å in der Parabansäure interpretiert [100].

Abb. 16. IR-Spektrum von $Cl_2N_2C_3O_3$ 1,3-Dichlorparabansäure (Verb. XXI)

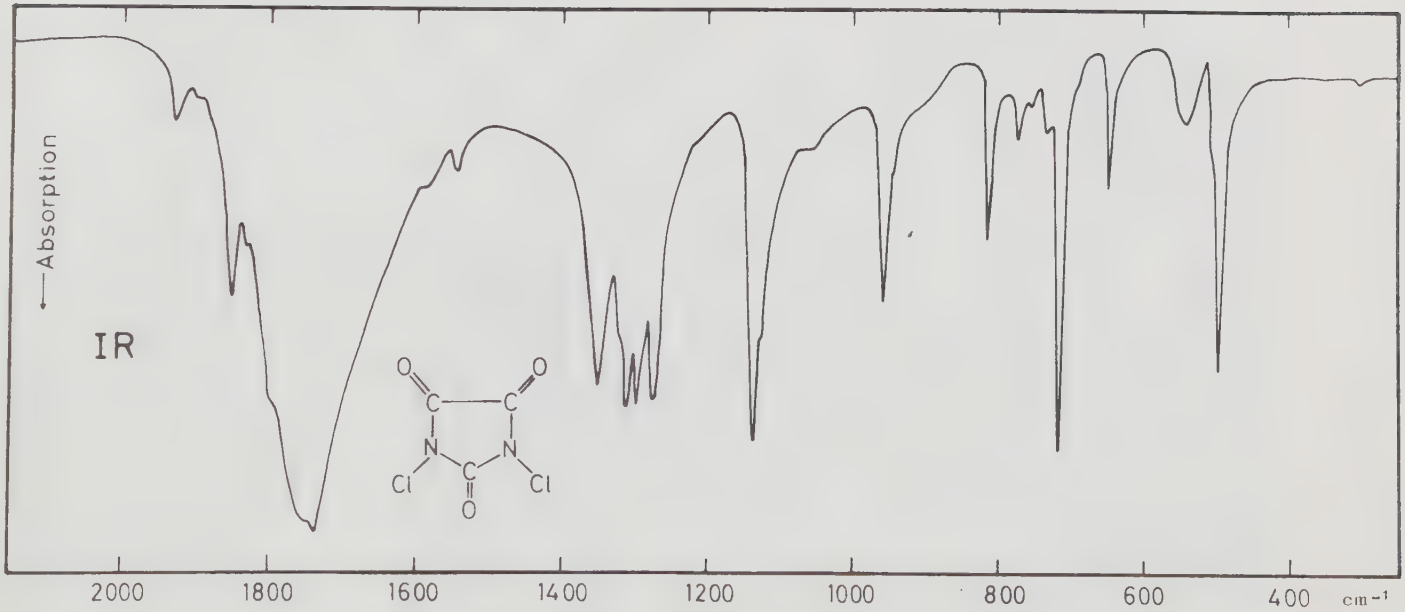


Tabelle 11

Schwingungsspektrum und Zuordnung von 1,3-Dichlorparabansäure

IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
1930	s	
1850	m	ν CO
1830	ss	
1800	Sch	ν CO
1750	Sch	
1740	sst	ν CO
1585	ss	
1545	s	
1350	m	ν CN
1320	Sch	
1310	st	ν CN
1295	st	ν CN
1275	st	ν CN
1135	sst	ν -Ring
1125	Sch	
1050	ss	
960	st	ν CC
815	m	ν -Ring
775	s	
755	ss	
730	ss	
715	sst	ν NCl
65o	m	ν NCl
54o	s	δ CO
500	st	γ CO
310	s	γ -Ring

V.2 Reaktion der 1,3-Dichlorparabansäure ($Cl_2N_2C_3O_3$) mit Tetramethylblei

Gemäß der Gleichung (30) wurde ($Cl_2N_2C_3O_3$) mit $Pb(CH_3)_4$ umgesetzt.

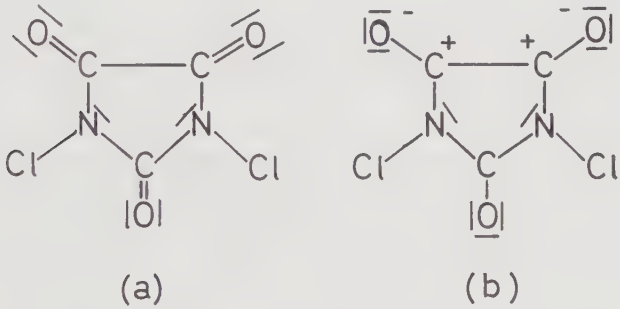
$$Cl_2N_2C_3O_3 + 2\ Pb(CH_3)_4 \longrightarrow (Pb(CH_3)_3)_2N_2C_3O_3 + 2\ CH_3Cl \qquad (30)$$

Man erhält in exothermer Reaktion eine weiße, kristalline Substanz, die der Verbindung VI (Bis(trimethylblei)-dichlorcyanurat) sehr ähnlich ist. Sie ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, schmilzt bei 205°C unter Zersetzung und zeigt ganz schwach den typischen Geruch aller Bleialkyle. Die Umsetzung verläuft in Acetonitril bei 25°C glatt und schnell. Im analogen Fall - bei der Umsetzung von Trichlorcyanursäure mit Tetramethylblei - mußte man 2 Stunden auf 80°C erhitzen, um die zweifach substituierte Verbindung (VI) zu erhalten. Hierin zeigt sich eine erhöhte Reaktivität von ($Cl_2N_2C_3O_3$) gegenüber $(ClNCO)_3$. Entsprechend läßt sich die Dichlorparabansäure auch nicht durch Chlorierung mittels Trichlorcyanursäure herstellen.

V.21 Das Schwingungsspektrum

Die Verbindung N,N'-Bis(trimethylblei)-parabansäure zeigt ein relativ linienarmes IR-Spektrum, was darauf schließen läßt, daß durch die Substitution keine wesentliche Änderung der Ringstruktur eingetreten ist, zumal die charakteristischen Ringschwingungen nahezu lagekonstant wiedergefunden werden. Die Gründe hierfür wurden schon anhand der analogen Verbindung $CH_3Hg\text{-}N_3C_3O_3Cl_2$ (IV) diskutiert. Im IR-Spektrum fällt die starke, langwellige Verschiebung der Gegentakt-C-O-Valenzschwingung von 1740 cm^{-1} nach 1620 cm^{-1} auf.

Diese Schwächung der C-O-Bindungsstärke läßt auf einen größeren Anteil einer mesomeren, stark polaren Form mit $O^{\delta-}$ und $C^{\delta+}$ schließen, der durch die $(CH_3)_3Pb$-Gruppen hervorgerufen wird. Eine ähnliche Erscheinung war auch bei den Verbindungen V und VI zu beobachten, bei denen ebenfalls erst nach Substitution von zwei Cl-Atomen durch $(CH_3)_3Pb$-Gruppen eine langwellige Verschiebung der C-O-Valenzschwingungen auftraten. Unter der Annahme des +I-Effektes der $(CH_3)_3Pb$-Gruppe [104] ist dies so zu interpretieren, daß zuerst ein intramolekularer Ladungsausgleich von $Cl^{\delta+}$ nach $Cl^{\delta-}$ eintritt und bei weiterer Erhöhung der Elektronendichte die mesomere Form (b) mit $O^{\delta-}$ und $C^{\delta+}$ ausgebildet wird.



(a) (b)

Die im IR-Spektrum der Dichlorparabansäure eindeutig als N-Cl-Valenzschwingungen identifizierbaren Banden bei 710 und 650 cm^{-1} verschwinden nach Substitution durch die $(CH_3)_3Pb$-Gruppen. Die beiden $Pb-C_3$-Valenzschwingungen überdecken sich mit einer C-O-Deformationsschwingung und weisen daher große Intensität auf. Die übrigen Banden des Spektrums sind fast lagekonstant mit der Ausgangsverbindung, eine Erscheinung, die schon bei vielen analogen Derivaten der Trichlorcyanursäure beobachtet werden konnte.

Abb. 17. IR-Spektrum von $((CH_3)_3Pb)_2\text{-}N_2C_3O_3$ (Verb. XXI)

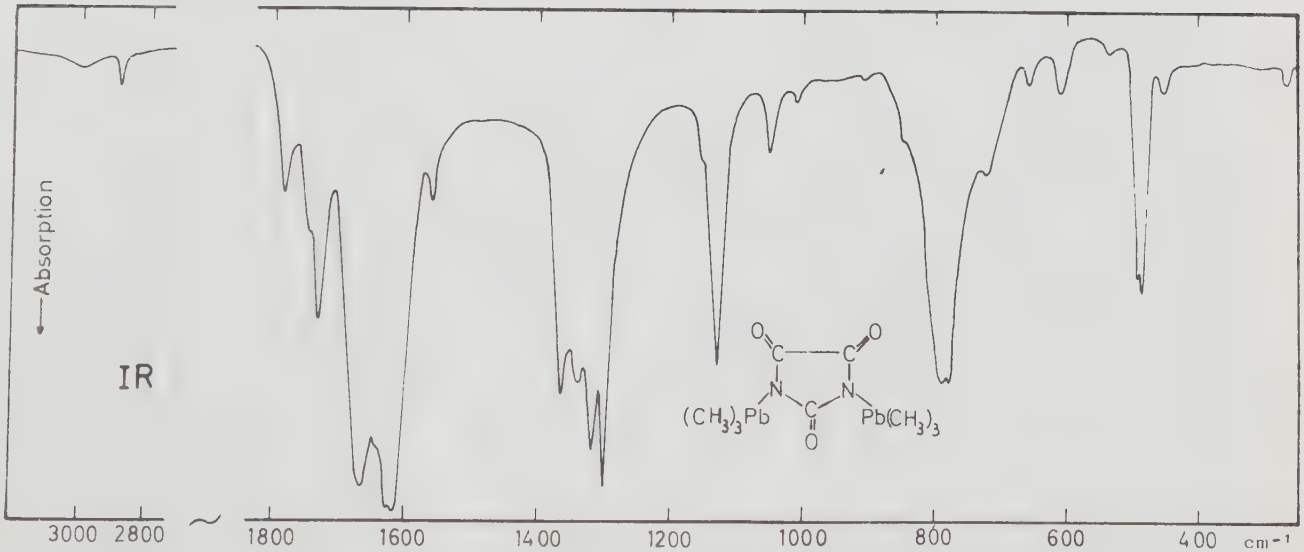


Tabelle 12

Schwingungsspektren und Zuordnung von Parabansäure und 1,3-Bis-trimethylblei-parabansäure

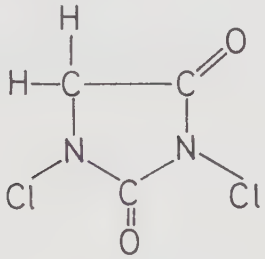
1,3-Dichlor-parabansäure		1,3-$((CH_3)_3Pb)_2$-parabansäure		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
		3000	ss	νCH_3
		2890	m	νCH_3
1930	ss			
1850	m	1785	s	
1830	ss	1745	ss	
1800	Sch	1735	m	
1750	Sch	1665	sst	ν CO
1740	sst	1630	sst	ν CO
		1620	sst	ν CO
1585	ss	1565	ss	
1545	ss			
1350	m	1355	st	ν CN
1320	Sch	1340	ss	
1310	st	1320	sst	ν CN
1295	st	1300	sst	ν CN
1275	st			ν CN
1135	sst	1155	Sch	ν Ring
1125	Sch	1130	st	ν Ring
1050	ss	1050	ss	
960	st	1010	ss	ν CC
		850	ss	
815	m	790	st	ν Ring
		780	st	δCH_3
775	s			
755	ss			
730	ss	725	ss	
715	sst			ν NCl

Tabelle 12 Fortsetzung

1,3-Dichlor-parabansäure		1,3-$((CH_3)_3Pb)_2$-parabansäure		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
		660	ss	
650	m	610	s	ν NCl
		610	s	
540	s	540	ss	δ CO
		495	m	ν PbC_3
505	Sch			
495	st			γ CO
		488	m	ν PbC_3
		455	s	ν PbN
310	ss			
		270	s	

VI 1,3-Dichlorhydantoin ($Cl_2N_2C_3H_2O_2$)

Eine mit Dichlorparabansäure vergleichbare Verbindung liegt im 1,3-Dichlorhydantoin vor. Ähnlich wie $(ClNCO)_3$ und $Cl_2N_2C_3O_3$ enthält auch sie positivierte Chloratome [105].



Sein Schwingungsspektrum ist nur unvollständig bekannt [106]. Wir erhofften von der Aufnahme des vollständigen IR-Spektrums eine sichere Zuordnung zumindest der im Rahmen dieser Arbeit besonders interessierenden N-Cl-Valenzschwingungen.

VI.1 Das Schwingungsspektrum

Die besonders interessierenden C-O- und N-Cl-Valenzschwingungen weisen im Vergleich mit denen der Trichlorcyanursäure bzw. mit denen der 1,3-Dichlorparabansäure keine auffälligen Besonderheiten auf. So werden die C-O-Valenzschwingungen bei 1800, 1770 und 1730 cm^{-1} beobachtet (1781, 1748 und 1735 cm^{-1} in $Cl_3N_3C_3O_3$; 1850, 1800 und 1740 cm^{-1} in $Cl_2N_2C_3O_3$), während die asymmetrische N-Cl-Valenzschwingung bei 705 cm^{-1} (700 cm^{-1} bzw. 715 cm^{-1}) und die symmetrische N-Cl-Valenzschwingung bei 610 cm^{-1} (673 cm^{-1} bzw. 650 cm^{-1}) zu finden sind. Daraus läßt sich schließen,

daß der Ersatz der N-Cl-Gruppe in $Cl_3N_3C_3O_3$ durch eine C-O-Gruppe in $Cl_2N_2C_3O_3$ oder durch die CH_2-Gruppe in $Cl_2N_2C_3H_2O_2$ kaum Einfluß auf die Elektronenverteilung in den N-Cl-Gruppen oder des restlichen Moleküles hat. Schlegel [106] ordnet im Dimethyldichlorhydantoin die N-Cl-Valenzschwingung bei 524 und 450 cm^{-1} zu, was bei Vergleich mit bekannten anderen Werten für diese Schwingung zu tief erscheint. Man kann die in der vorliegenden Arbeit getroffene Zuordnung wegen der unten zu besprechenden Substitution von Cl gegen den R_3Pb-Rest für zuverlässig erachten.

VI.2 Reaktionen von 1,3-Dichlorhydantoin ($Cl_2N_2C_3O_2H_2$) mit Tetramethylblei und Quecksilberchlorid

Gemäß den Gleichungen 31-32 wurde $Cl_2N_2C_3O_2H_2$ mit Tetramethylblei und Quecksilberchlorid umgesetzt.

$$Cl_2N_2C_3H_2O_2 + Pb(CH_3)_4 \longrightarrow (CH_3)_3Pb\text{-}N_2C_3H_2ClO_2 + CH_3Cl \quad (31)$$

$$Cl_2N_2C_2H_2O_2 + HgCl_2 \not\longrightarrow \text{keine Reaktion} \quad (32)$$

Dabei erhält man nach längerem Kochen in C_2Cl_4 bei 120°C die erwartete Bleiverbindung. Diese ist eine feste, schwach gelblich gefärbte Substanz, die bei 190°C unter Zersetzung schmilzt. Am Licht ist sie einige Zeit stabil. Die Substitution eines zweiten Chloratomes war auch durch längeres Kochen mit überschüssigem $Pb(CH_3)_4$ nicht möglich, ebenso gelang die Umsetzung mit $HgCl_2$ nicht. 1,3-Dichlorhydantoin zeigt hier eine stark verminderte Reaktivität gegenüber Metallalkylen und Metallhalogeniden als die Trichlorcyanursäure oder die 1,3-Dichlorparabansäure.

VI.21 Das Schwingungsspektrum von Trimethylblei-chlorohydantoin

Das IR-Spektrum von $(CH_3)_3Pb-N_2C_3H_2ClO_2$ (N-chlor-N'-trimethylbleihydantoin) zeigt eine auffallend starke Verschiebung der C-O-Valenzschwingungen von 1730 nach 1630 cm^{-1}. Diese wird durch eine $(CH_3)_3Pb$-Gruppe hervorgerufen, ein Effekt, der bei der entsprechenden Verbindung V (Trimethylblei-dichlorocyanurat) nicht zu beobachten war.

Abb. 18. IR-Spektrum von $Cl_2N_2C_3H_2O_2$ (1,3-Dichlorhydantoin)

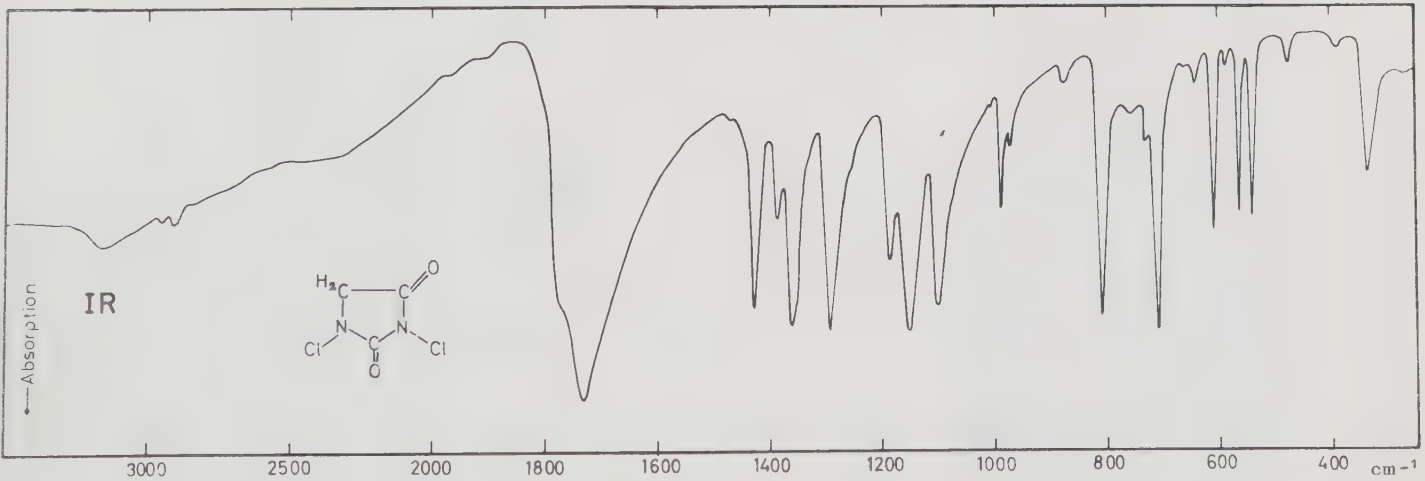


Abb. 19. IR-Spektrum von $(CH_3)_3Pb-N_2C_3H_2O_3Cl$ (Verb. XXII)

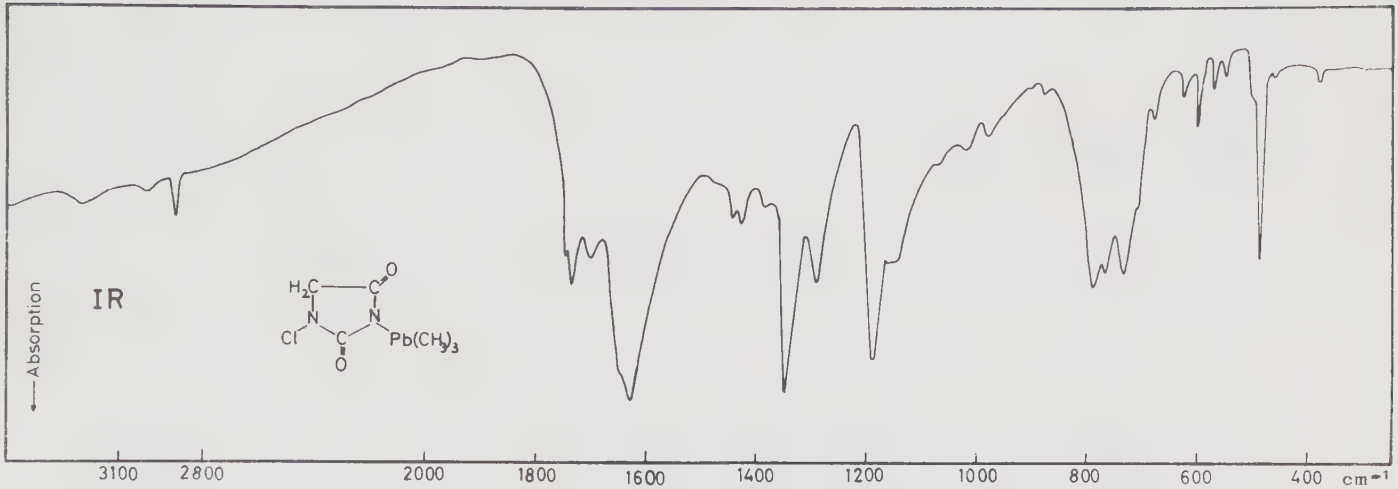


Tabelle 13

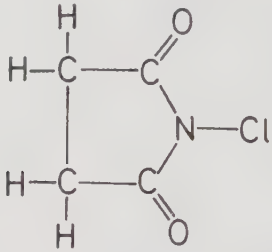
Schwingungsspektren und Zuordnung von Hydantoinderivaten

1,3-Dichlorhydantoin		Verb. XXII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
3160	ss	3220	ss	
3060	ss	3000	ss	
2950	ss	3000	ss	νCH_3
2905	ss	2900	s	νCH_3
1980	ss			
1910	ss			
		1745	ss	
1800	Sch	1735	m	νCO
		1700	s	
1770	Sch	1645	Sch	νCO
1730	sst	1630	sst	νCO
1470	ss	1440	s	
1425	sst	1425	s	δCH_3, δCH_2
1385	s	1390	ss	
1360	st	1345	sst	δCH_3
1310	ss			
1290	st	1290	m	νCN
1185	m	1187	sst	νCN
1150	st	1150	Sch	ν Ring
1100	st	1070	ss	
1060	ss	1020	ss	
985	m	980	ss	νCC
970	ss	900	ss	
880	s	880	ss	
805	st	785	st	ν Ring

Tabelle 13 Fortsetzung

1,3-Dichlor-Hydantoin		Verb. XXII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
760	s	768	st	δCH_3
730	s			
705	st	735	st	νNCl
670	ss	710	Sch	
655	ss	680	ss	
640	ss	625	s	
610	m			νNCl
580	ss	600	s-m	
565	m	570	s	
540	m	550	ss	δCO
		500	Sch	νPbC_3
		490	st	νPbC_3
475	s	460	ss	
380	ss	380	ss	γCO
330	m			γCO
270	ss			δNCl

VII N-Chlorsuccinimid $ClNC_4H_4O_2$



N-Chlorsuccinimid wird durch Chlorierung des Natriumsalzes in natronalkalischer Lösung hergestellt [107]. Die Kristallstruktur [14] und das Schwingungsspektrum [4] sind bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit gelang auch die Herstellung durch Chlorierung mittels $(ClNCO)_3$ in Acetonitril.

VII.1 Reaktionen von N-Chlorsuccinimid mit Trimethylgallium und Antimonpentachlorid

Gemäß den Gleichungen 33-34 wurde $ClNC_4H_4O_2$ mit Trimethylgallium und Antimonpentachlorid umgesetzt.

$$ClNC_4H_4O_2 + Ga(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_2Ga\text{-}NC_4H_4O_2 + CH_3Cl \qquad (33)$$

$$ClNC_4H_4O_2 + SbCl_5 \longrightarrow (NC_4H_4O_2)^+SbCl_6^- \qquad (34)$$

Im Falle von Gleichung (33) findet bei 25°C in Benzol eine schwach exotherme Reaktion unter Abspaltung von CH_3Cl statt. Das weiße Endprodukt ist in Benzol gut löslich und wird im trockenen Zustand von Licht schnell zersetzt. Ebenso zersetzt es sich auf rauhen Oberflächen wie KBr-Scheiben. Beim Erwärmen tritt ab 35°C Gasentwicklung auf, das verbleibende Produkt schmilzt dann bei 110° (wahrscheinlich Succinimid) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Ähnliche Umsetzungen von N-Bromsuccinimid mit Bleialkylen [108] und Zinnalkylen [109] ergaben unter Abspaltung von CH_3Br eine Pb-N- bzw. eine Sn-N-Bindungsknüpfung; dagegen gelang die Reaktion mit den entsprechenden Siliciumverbindungen [110] nicht. Die gleiche Beobachtung war auch in dieser Arbeit bei der Umsetzung von $Si(CH_3)_4$ mit $(ClNCO)_3$ zu machen (Gleichung 15).

Die Umsetzung nach Gleichung 34 verläuft in C_2Cl_4 schnell und gut bei 40°C. Man erhält nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen $SbCl_5$ einen blaßgelben Festkörper, der nach seinem Schwingungsspektrum ein Salz mit dem Hexachloroantimonat-Anion ist. Dafür sprechen die Raman-Banden bei 356, 331 cm^{-1}, die für $NaSbCl_6$ mit 337, 277 cm^{-1} angegeben werden [8].

$SbCl_5$ reagiert mit anderen N-Cl-Verbindungen wie ClN_3 in CCl_4 zu CN_9SbCl_6 [111], mit der Trichlorcyanursäure unter Depolymerisierung der trimeren Verbindung $(ClNCO)_3$ und Chlorentwicklung oder mit N-Chloracetamid ebenfalls unter Salzbildung.

Abb. 20. Schwingungsspektren von $(C_4H_4NO_2)^+(SbCl_6)^-$ (Verb. XXIV)

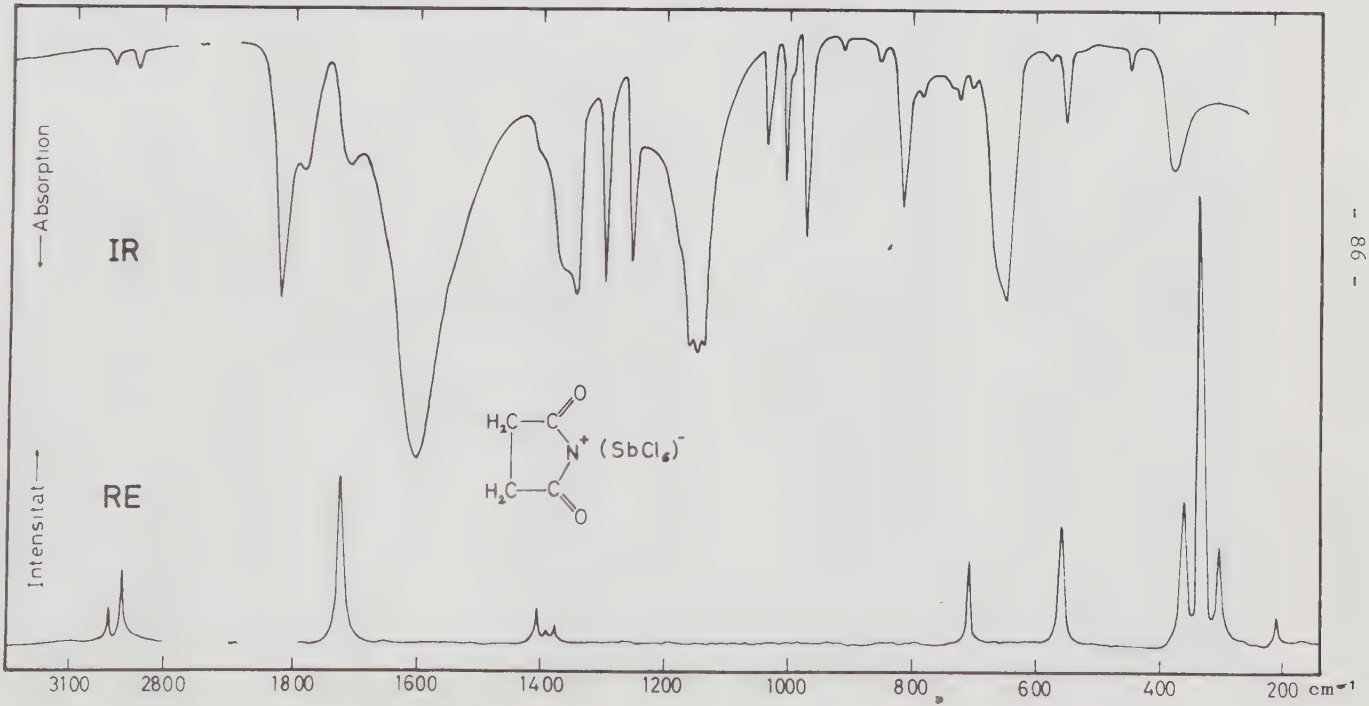
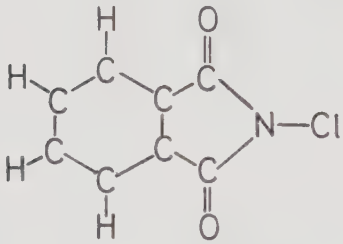


Tabelle 14

Schwingungsspektren und Zuordnung von $(C_4H_4NO_2)^+(SbCl_6)^-$

IR cm^{-1}	Intens.	RE cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
2980	ss	2976	ss	ν CH_2
2900	ss	2936	ss	ν CH_2
1820	st			ν CO
1785	ss			ν CO
1710	ss	1726	m	
1600	sst			ν CO
1400	Sch	1407	ss	δ CH_2
1360	Sch	1376	ss	δ CH_2
1340	st			ν CN
1295	st			ν CN
1250	m-st			
1170	Sch			
1160	st			δ CH_2
1145	st			δ CH_2
1130	st			δ CH_2
1030	s-m			
1005	m			ν CC
995	Sch			
970	m	971	ss	ν CC
910	ss			
850	ss			
815	m			ρ CH_2
780	ss			
730	ss			
700	ss	701	s	
665	Sch			
645	st			
570	ss			
545	s-m	551	s-m	γ CO
440	ss			
370	m			ν $SbCl_6$
		365	s-m	ν $SbCl_6$
		331	sst	ν $SbCl_6$
		300	s	
		205	ss	δ $SbCl_6$

VIII. N-Chlorphthalimid ($C_8H_4ClO_2N$)



VIII.1 Reaktionen von N-Chlorphthalimid mit Trimethylgallium und Dimethylquecksilber

Entsprechend den Gleichungen 35-36 wurde N-Chlorphthalimid mit Trimethylgallium und Dimethylquecksilber umgesetzt.

$$ClNC_8H_4O_2 + Ga(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_2Ga\text{-}NC_8H_4O_2 + CH_3Cl \quad (35)$$

$$ClNC_8H_4O_2 + Hg(CH_3)_2 \longrightarrow \text{keine Reaktion} \quad (36)$$

Trimethylgallium ist eine starke Lewis-Säure und reagiert bei 25°C in Benzol glatt zu Verb. XXV. Diese ist eine schwach gelbe Substanz, löslich in Benzol, CCl_4 und CH_3CN. Sie wird von Licht zersetzt und schmilzt bei 205°C unter teilweiser Zersetzung. Sie zeigt den typischen Geruch aller Galliumalkylverbindungen. In ihrem physikalischen Verhalten gleicht sie dem entsprechenden Dimethylgallium-succinimid (Verb. XXIII).

Eine Umsetzung nach Gleichung 36 konnte auch bei 100°C in C_2Cl_4 nicht beobachtet werden; dagegen gelang diese Reaktion mit $(ClNCO)_3$. Hierin zeigt sich sehr deutlich die verminderte Reaktivität des positivierten Cl-Atomes in N-Chlorphthalimid, das eine Umsetzung nach

$$>N-\overset{\delta+}{Cl} + \overset{\delta-}{CH_3}-Hg- \longrightarrow CH_3Cl + >N-Hg-$$

nicht mehr bewirken kann. Andererseits kann man auch N-Chlorphthalimid durch Chlorierung des Imids mittels $(ClNCO)_3$ darstellen.

Abb. 21. IR-Spektrum von $(CH_3)_2Ga-C_8H_4O_2N$ (Verb. XXV)

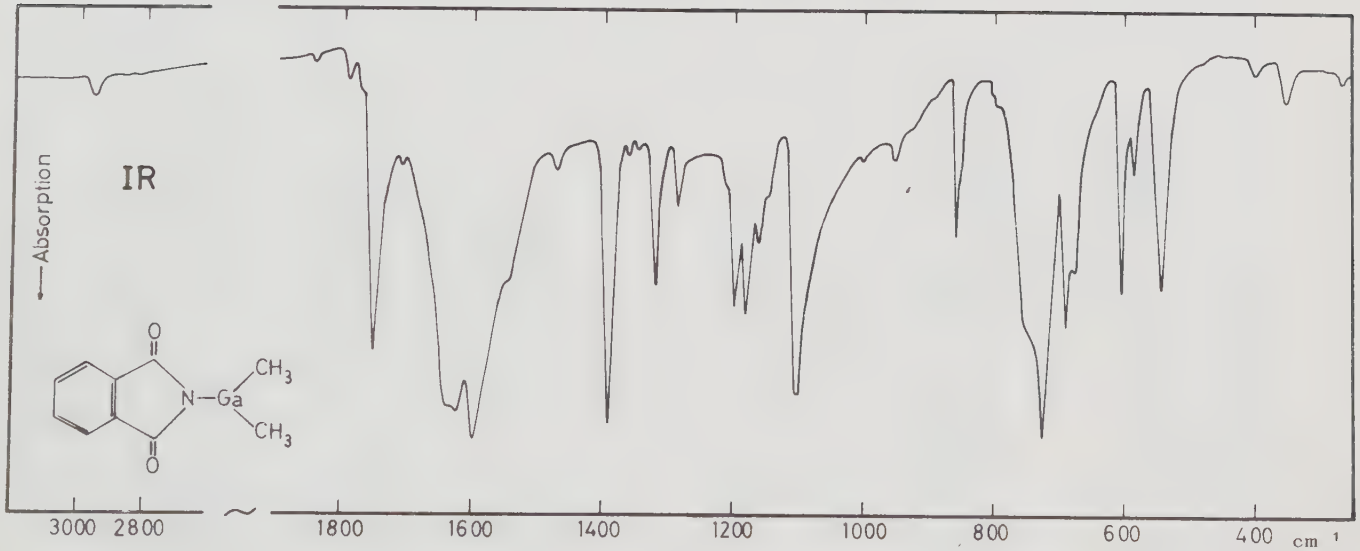
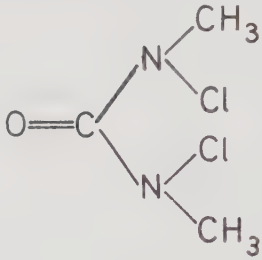


Tabelle 15

Schwingungsspektrum von N-Dimethylgallium-phthalimid

IR cm^{-1}	Intens.
2960	ss
1845	ss
1790	ss
1755	st
1760	ss
1640	sst
1625	sst
1600	sst
1545	Sch
1470	ss
1390	sst
1365	ss
1360	ss
1320	m
1285	s
1215	Sch
1198	m
1180	m
1165	ss
1150	Sch
1110	sst
1005	ss
955	ss
860	m
805	Sch
800	Sch
745	sst
725	Sch
690	st
680	Sch
603	m-st
585	s
540	m-st
400	ss
345	s
270	ss

IX N,N'-Dimethyldichlorharnstoff



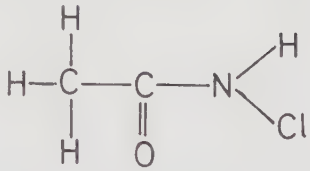
IX.1 Reaktion von N,N'-Dimethyldichlorharnstoff ($Cl_2N_2C_3H_6O$) mit Tetramethylblei

Gemäß der Gleichung 37 wurde $Cl_2N_2C_3H_6O$ mit $Pb(CH_3)_4$ umgesetzt.

$$Cl_2N_2C_3H_6O + 2\ Pb(CH_3)_4 \longrightarrow ((CH_3)_3Pb)_2N_2C_3H_6O + 2\ CH_3Cl \quad (37)$$

Man erhält eine feste, weiße Verbindung, die sich am Licht verändert. Sie wurde wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht.

X N-Chloracetamid $ClNC_2H_4O$ (Verb. XIX)



N-Chloracetamid wird durch Chlorierung von Acetamid mittels Chlorgas [64] oder bequemer durch Chloraustausch mittels Trichlorcyanursäure in Acetonitril hergestellt. Dabei wird auch bei großem Überschuß an $(ClNCO)_3$ kein Dichloracetamid gebildet.

Sein IR-Spektrum mit Berechnung von Kraftkonstanten wurde von anderer Seite veröffentlicht [5] .

X.1 Reaktionen von N-Chloracetamid mit Tetramethylblei, Trimethylgallium und Antimonpentachlorid

N-Chloracetamid reagiert gemäß den Gleichungen 38-40 mit Tetramethylblei, Trimethylgallium und Antimonpentachlorid.

$$ClNC_2H_4O + (CH_3)_4Pb \longrightarrow (CH_3)_3Pb\text{-}NC_2H_4O + CH_3Cl \quad (38)$$

$$ClNC_2H_4O + (CH_3)_3Ga \longrightarrow (CH_3)_2Ga\text{-}NC_2H_4O + CH_3Cl \quad (39)$$

$$ClNC_2H_4O + SbCl_5 \longrightarrow (NC_2H_4O)^+ \; SbCl_6^- \quad (40)$$

Die Umsetzungen verlaufen in H_2CCl_2, CCl_4 oder C_2Cl_4 glatt und schnell bei 25°C. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im HV bleiben die entstandenen Verbindungen zurück. So erhält man nach Gleichung 38 eine weiße Verbindung, die bei 130°C schmilzt und vom Licht zersetzt wird. Dabei bildet sich eine braune, ölige Flüssigkeit.

Dimethylgallium-acetamid (Verb. XXVIII) ist eine grüngelbe Flüssigkeit. Diese hat den typischen Geruch aller Galliumverbindungen und ist an der Luft nicht selbstentzündlich, was für ein polymeres Produkt spricht.

Hexachloroantimonat-acetamid (Verb. XXIX) ist ein weißer, fester Stoff, wenig löslich in H_2CCl_2 und wird an der Luft hydrolysiert.

X.11 Diskussion der Schwingungsspektren

Eine Strukturbestimmung [113] von Quecksilberbisacetamid $(CH_3CONH)_2Hg$ zeigt, daß das Molekül planar ist mit Bindungsabständen d_{C-N} = 1.23 Å und d_{C-O} = 1.33 Å. Ähnliche Verhältnisse erwartet man auch für die Verbindungen XXVII, XXVIII, XXIX. Der C-O-Abstand liegt zwischen den Werten für eine C-O-Einfachbindung [9] (1.51 Å) und einer C=O-Doppelbindung (1.23 Å). Entsprechende Ergebnisse sind von vielen Säureamiden bekannt [14,100,72]. Diesem Abstand entspricht eine C-O-Valenzschwingung (1653, 1632 cm^{-1} in $CH_3CONHCl$), die gegenüber einer reinen C=O-Valenzschwingung (1730 cm^{-1} in Aceton) langwellig verschoben ist. Ersetzt man das Cl-Atom durch elektronenschiebende Gruppen wie $(CH_3)_3Pb$-, so wird die Bande der C=O-Valenzschwingung stärker aufgespalten und sinkt in ihrer mittleren Lage auf 1645, 1535 cm^{-1} in Verbindung XXVII und auf 1535, 1480 cm^{-1} in Verbindung XXIX ab.

Die C-N-Valenzschwingung findet man im Acetamid bei 1404 cm^{-1}. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Cl-Atom, eine $(CH_3)_3Pb$-Gruppe oder die Bildung des CH_3CONH-Kations wird die Lage dieser Frequenz auf 1263 cm^{-1} (Chloracetamid), 1250 cm^{-1} (Trimethylbleiacetamid) oder 1275 cm^{-1} im Kation (CH_3CONH^+) verschoben. Auch hier zeigt sich deutlich der unterschiedliche elektronische Zustand der CH_3CONH-Gruppe.

Ein ähnlicher Gang ist bei der C-C-Valenzschwingung festzustellen. Die Werte sind hier 955 cm^{-1} im Chloracetamid, 985 cm^{-1} in der Trimethylbleiverbindung und 970 cm^{-1} im Acetamidkation. Die N-C-Valenzschwingung ist der breiten Bande bei 710 cm^{-1} zuzuordnen, da sie bei Substitution des Cl-Atoms durch $(CH_3)_3Pb$ oder die

Bildung des CH_3CONH-Kations verschwindet. Sie liegt damit im Bereich anderer N-Cl-Valenzschwingungen, wie sie in der Trichlorcyanursäure (700 cm^{-1}), 1,3-Dichlorparabansäure (710 cm^{-1}), 1,3-Dichlorhydantoin (715 cm^{-1}) gefunden werden. Die PbC_3-Valenzschwingungen sind bei 490, 482 cm^{-1}, die Pb-N-Valenzschwingung ist bei 290 cm^{-1} zuzuordnen. Die Frequenzen des $SbCl_6^-$-Anions sind 365, 355, 330, 315 cm^{-1} und damit in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert [8] (336, 337, 277 cm^{-1}). Die Aufspaltung dieser für reguläre O_h-Symmetrie zu erwartenden dreifach entarteten $SbCl_6$-Valenzschwingungen deutet auf erhebliche, die Symmetrie erniedrigende Einflüsse durch das $(CH_3CONH)^+$-Kation hin.

Abb. 22. IR-Spektrum von $(CH_3)_3Pb-NC_2H_4O$ (Verb. XXVII)

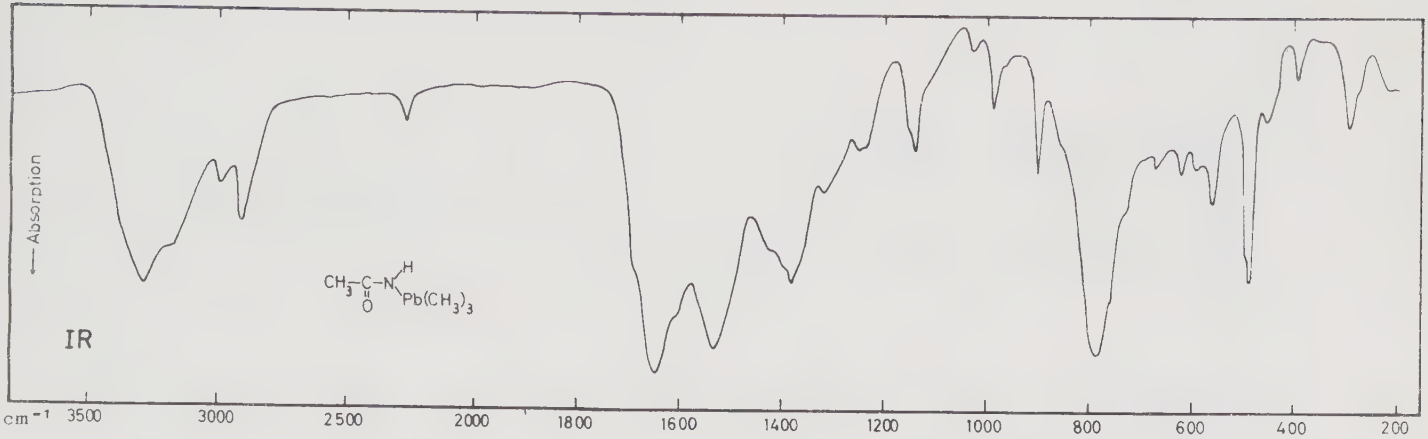


Tabelle 16

Schwingungsspektren und Zuordnung von Acetamidderivaten

Verb. XIX		Verb. XXVII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
		3295	st	
3170	st	3185	Sch	ν NH
		2995	s	ν CH_3
2850	s	2910	m	ν CH_3
		2270	s	
		1680	Sch	
1653	sst	1645	sst	ν CO
		1610	Sch	
1621	sst	1536	sst	ν CO
1449	st	1420	Sch	δ CH_3
1428	st	1400	Sch	δ CH_3
1366	st	1380	st	δ CH_3
1296	s	1320	ss	
		1250	ss	
		1235	ss	
		1150	Sch	
1263	st	1140	m	ν CN
		1110	Sch	
1036	s	1030	ss	δ CH_3
1010	m			δ CH_3
		985	s	
		960	ss	
960	st	900	m	ν CC
763	ss	780	sst	
		730	Sch	ρ CH_3
690	m			ν NCl
		670	ss	
		620	s	

Tabelle 16 Fortsetzung

Verb. XIX		Verb. XXVII		
IR cm^{-1}	Intens.	IR cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
568	st	590	ss	δ CO
557	st	555	m	γ CO, δ CCN
		482	st	ν PbC_3
		450	ss	ν PbC_3
395	st	390	s	δ CO
304	ss			
		290	m	ν PbN
		275	Sch	

Abb. 23. Schwingungsspektren von $C_2H_4ON\text{-}SbCl_6$ (Verb. XXIX)

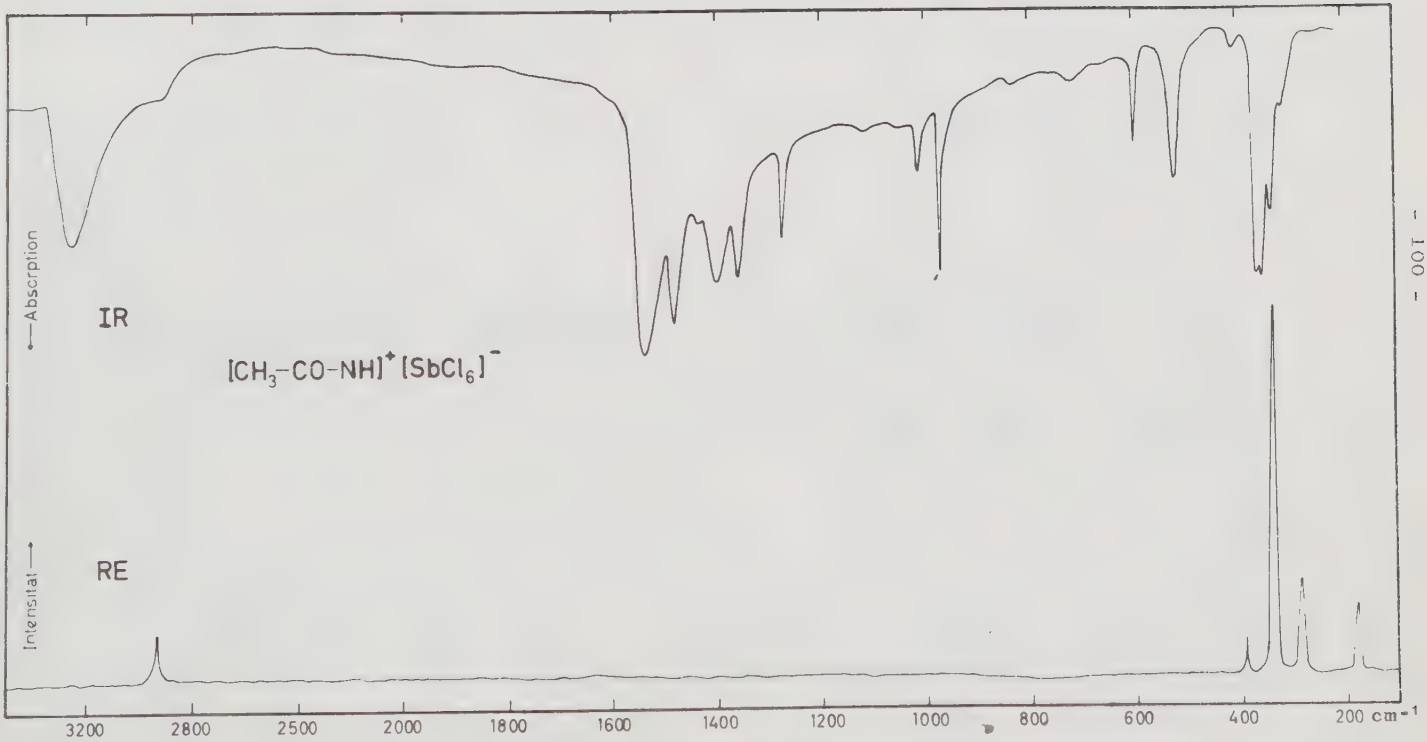


Tabelle 17

Verb. XXIX

IR cm^{-1}	Intens.	RE cm^{-1}	Intens.	Zuordnung
3260	st			ν NH
2906	Sch	2936	s	ν CH_3
1535	sst			ν CO
1480	sst			ν CO
1430	ss			δ CH_3
1400	st			δ CH_3
1360	st			δ CH_3
1275	m			ν CN
1110	ss			
1050	ss			δ CH_3
1012	s			δ CH_3
970	st			ν CC
835	ss			
720	ss			ρ CH_3
710	ss			
600	m			δ CO
520	m			γ CO, δ CCN
410	s	392	s	δ CO
365	st			ν $SbCl_6$
355	st			ν $SbCl_6$
335	m	332	sst	ν $SbCl_6$
315	ss			
		284	m	
		174	m	

XI Zusammenfassung

1. Die Verbindungen 1,3-Dichlorparabansäure, 1,3-Dichlorhydantoin, N-Chlorsuccinimid, N-Chlorphthalimid, N,N'-Dimethyldichlorharnstoff und N-Chloracetamid enthalten positiviertes Chlor und reagieren unter Substitution mit einigen Metallalkylen und Metallhalogeniden.

2. Sie haben ein unterschiedliches Oxidationspotential, das mit zunehmender Zahl der Ketogruppen in ringförmigen Verbindungen ansteigt und bei Dichlorverbindungen höher ist als bei Monochlorverbindungen.

3. +I-Effekte von Substituenten machen sich bei linearen Verbindungen wie N-Chloracetamid stärker bemerkbar als bei ringförmigen wie 1,3-Dichlorparabansäure. Die Bindungsstärke der C=O-Gruppe wird hiervon stärker beeinflußt als die zur +I-Gruppe benachbarte C-N-Bindung.

4. Die N-Cl-Valenzschwingungen liegen alle zwischen 750 und 630 cm^{-1}; sie ließen sich durch Austausch gegen andere Gruppen festlegen.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Sämtliche Umsetzungen wurden mit frisch umkristallisierter Trichlorcyanursäure (aus Acetonitril), absolut trockenen Glasgefäßen und unter Inertgas (Stickstoff) durchgeführt. Spuren von HCl-Gas in den flüssigen Metallhalogeniden wurden durch mehrfaches Umkondensieren im Vakuum oder durch Kochen mit Zinnpulver entfernt. Die Lösungsmittel wie Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen wurden nach bekannten Vorschriften getrocknet [88].

Chloroquecksilber-dichlorcyanurat (Verb. I)

$HgCl_2$ und $(ClNCO)_3$ werden im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 in wenig Acetonitril bei 80°C zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Aus der anfänglich klaren Lösung fällt unter Chlorentwicklung ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet. Diese Verbindung I zeigt keinen Schmelzpunkt, ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, zersetzt sich beim Erhitzen ab 180°C, riecht etwas nach Chlor und zeigt ganz schwach den typischen Geruch aller metallorganischen Quecksilberverbindungen
Massenspektren ergaben kein definierbares Abbauspektrum.
Analyse ber.(gef.):
Cl: 24.58 (24.3), C: 8.35 (10.2), N: 9.7 (10.0) %

Quecksilber-bisdichlorocyanurat (Verb. II)

Quecksilberchlorid und Trichlorcyanursäure werden im Molverhältnis 1:2 in Acetonitril 2 Stunden bei 80°C am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung und die Eigenschaften dieses Produktes sind die gleichen wie bei Verb. I.

Analyse ber. (gef.):

Cl: 23.88 (23.6), C: 12.12 (12.13), N: 1412 (13.8) %

Methylquecksilber-dichlorocyanurat (Verb. III)

CH_3-Hg-Cl und $(ClNCO)_3$ werden im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril eine Stunde bei 80°C gekocht. Um eine Chlorierung der Methylgruppen zu verhindern, wird der Kolben mit Alufolie abgedunkelt. Die weitere Aufarbeitung und die Eigenschaften von dieser Verbindung sind die gleichen wie bei Verbindung I.

Statt Acetonitril läßt sich die Reaktion auch in C_2Cl_4 durchführen.

Analyse ber. (gef.):

Cl: 17.23 (17.1), C: 8.72 (10.9), N: 10.2 (11.4) %

Bisdimethylquecksilber-chlorocyanurat (Verb. IV)

Dimethylquecksilber und Trichlorcyanursäure werden im Molverhältnis 10:1 in C_2Cl_4 als Lösungsmittel 10 Std. bei 94°C gekocht. Danach wird abgefrittet und das weiße Produkt im HV getrocknet. Die Eigenschaften entsprechen der Verbindung I.

Analyse ber. (gef.):

Cl: 4.3 (4.1), C: 10.12 (10.64), N: 7.08 (7.26)
H: 0.74 (0.87) %

Trimethylblei-dichlorocyanurat (Verb. V)

$(ClNCO)_3$ wird in Acetonitril gelöst und $(CH_3)_4Pb$ in Toluol (80%) langsam unter Rühren zugetropft. Nach wenigen Minuten fallen feine, weiße Kristalle aus. Diese frittet man ab und trocknet sie im HV. Die Verbindung ist hygroskopisch, riecht nach Chlor und zeigt ganz schwach den typischen Geruch aller metallorganischen Bleiverbindungen. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ab 190°C.
Ein gleiches Produkt erhält man durch Zusammengießen von Lösungen aus $(ClNCO)_3$ und $(CH_3)_4Pb$ in Acetonitril unter Rühren. Dabei fällt sofort die Verbindung aus. Beim Arbeiten ohne Lösungsmittel treten Zersetzungsreaktionen ein.
Analyse ber. (gef.)
Cl: 15.8 (15.2), C:16.03 (16.2), N: 9.35 (9.77),
H: 2.0 (2.5), Pb: 46.13 (47.2) %

Bistrimethylblei-chlorocyanurat (Verb. VI)

Tetramethylblei und Trichlorcyanursäure werden im Molverhältnis 10:1 in Acetonitril gelöst und zwei Std. bei 80°C gekocht. Dabei fällt die Verbindung als ein weisses Pulver aus. Die weitere Aufarbeitung und die Eigenschaften sind die gleichen wie bei Verbindung V.
Analyse ber. (gef.)
Cl: 5.3 (4.6), C: 16.21 (18.4), N: 6.3 (7.6),
H: 2.7 (2.65), Pb: 62.2 (60.7) %

Trimethylzinn-dichlorocyanurat (Verb. VII)

$(ClNCO)_3$ wird mit $(CH_3)_3SnCl$ im Molverhältnis 1:1 in C_2Cl_4 drei Stunden bei 110°C am Rückfluß gekocht.

Um eine Chlorierung der Methylgruppen zu verhindern, wird der Kolben mit Alufolie abgedunkelt. Unter Chlorentwicklung tritt Reaktion ein, und man erhält ein weißes, kristallines Produkt. Dieses wird abgefrittet und im HV getrocknet. Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt, sie zersetzt sich ab 190°C, riecht nach Chlor und hat ganz schwach den typischen Geruch aller metallorganischen Zinnverbindungen. Sie ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.
Eine gleiche Verbindung erhält man durch einstündiges Kochen von $(ClNCO)_3$ und $Sn(CH_3)_4$ im Molverhältnis 1:1 in C_2Cl_4.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 19.7 (18.5), C: 19.96 (20.0), N: 11.6 (10.35)
H: 2.5 (2.4) %

Bistrimethylzinn-chlorocyanurat (Verb. VIII)

Trichlorcyanursäure und Zinntetramethyl im Molverhältnis 1:10 werden in C_2Cl_4 als Lösungsmittel drei Stunden bei 120°C am Rückfluß gekocht. Die weitere Aufarbeitung und die Eigenschaften der Verbindung sind die gleichen wie bei Verbindung VII.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 7.27 (7.3), C: 22.6 (22.5), N: 8.6 (8.41),
H: 1.84 (1.9) %

Dimethylzinn-bisdichlorocyanurat (Verb. IX)

$(ClNCO)_3$ und $(CH_3)_2SnCl_2$ werden im Molverhältnis 2:1 in Acetonitril gelöst und die Lösungen unter Rühren zusammengegossen. Dabei färbt sich die Lösung sofort grünlich (gelöstes Chlorgas), und ein weißes Produkt

fällt aus. Die Aufarbeitung und die Eigenschaften der Substanz sind die gleichen wie bei Verbindung VII. Zur gleichen Verbindung gelangt man auch durch Umsetzung von $(ClNCO)_3$ und $(CH_3)_2SnCl_2$ im Dunkeln durch einstündiges Kochen bei 110°C in C_2Cl_4.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 22.1 (21.81), C: 17.7 (17.95), N: 15.45 (15.3)
H: 1.1 (1.0) %

Zinntrichlorid-dichlorcyanurat (Verb. X)

Trichlorcyanursäure wird in Zinntetrachlorid als Lösungsmittel drei Stunden bei 120°C unter Rückfluß gekocht. Unter Chlorentwicklung scheidet sich ein weißer, kristalliner Niederschlag ab. Er ist stark hydrolyseempfindlich und reagiert explosionsartig mit Natriumperoxid. Die weitere Aufarbeitung der Substanz und ihre Eigenschaften gleichen denen von Verbindung VII.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 10.5 (11.5), C: 8.55 (8.7), N: 9.95 (10.0) %

Arsendichlorid-dichlorcyanurat (Verb. XI)

$(ClNCO)_3$ wird in $AsCl_3$ als Lösungsmittel drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Unter Chlorentwicklung scheidet sich ein weißes, kristallines Produkt ab. Es ist stark hydrolyseempfindlich. Die anderen Eigenschaften entsprechen der Verbindung X.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 41.42 (40.1), C: 10.5 (11.5), N: 12.25 (13.6) %

Eisendichlorid-dichlorocyanurat (Verb. XII)

Man erhitzt wasserfreies Eisentrichlorid und Trichlorcyanursäure im Molverhältnis 1:1 in C_2Cl_4 für zwei Stunden auf 120°C und beobachtet den Reaktionsverlauf an Hand der Farbänderung von schwarzbraun ($FeCl_3$) nach hellbraun. Gleichzeitig findet eine Chlorentwicklung statt. Das erhaltene Produkt wird abgefrittet und im HV getrocknet. Es ist stark hydrolyseempfindlich, zersetzt sich ab 200°C und ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.
Analyse, ber (gef.)
Cl: 43.95 (44.5), C: 11.15 (11.22), N: 13.0 (12.46)

Eisen-trisdichlorocyanurat (Verb. XIII)

$(ClNCO)_3$ reagiert mit $FeCl_3$ unter den oben angeführten Bedingungen im Molverhältnis 1:3 zu einer festen, gelben Verbindung. Ihre Eigenschaften gleichen denen von Substanz XII.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 32.9 (33.5), C: 16.6 (15.75), N: 19.4 (17) %

Kupferchlorid-dichlorocyanurat (Verb. XIV)

Trichlorcyanursäure und wasserfreies Kupferchlorid werden im Molverhältnis 1:1 in C_2Cl_4 zwei Stunden bei 120°C gekocht. Dabei tritt Chlorentwicklung und Verfärbung der Suspension auf. Nach dem Abfritten und Trocknen im HV bleibt ein blaugrüner Feststoff zurück, der ähnliche Eigenschaften wie Verbindung X aufweist.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 36.0 (35.8), C: 12.15 (12.8), N: 14.2 (14.5) %

Die Umsetzungen zwischen $(ClNCO)_3$ und PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ führten unter den verschiedensten Bedingungen wie Temperaturänderungen (-80° und +25°C), mit oder ohne Lösungsmittel (CCl_4, C_2Cl_4, C_6H_6) zu einer Spaltung des Ringes und Chlorentwicklung. Dabei bildeten sich die verschiedensten Elementisocyanatverbindungen, die teilweise in dem Reaktionsgemisch nicht stabil sind und weiterreagieren bzw. beim Entfernen des Lösungsmittels polymerisieren. Man erhielt immer ein Gemisch der verschiedensten Stoffe, die nicht isoliert werden konnten.

Umsetzungen mit Silicium- und Germaniumverbindungen

$(ClNCO)_3$ reagiert mit Si- und Ge-alkylen nicht. Mit den entsprechenden Metallalkylhalogeniden tritt eine Chlorierung der Methylgruppen und danach Hydrolyse des Trichlorcyanursäuremoleküles ein. Man erhält keine einheitlichen, trennbaren Stoffe.

Umsetzungen mit weiteren wasserfreien Metallhalogeniden

Trichlorcyanursäure reagiert mit wasserfreiem Cerchlorid, Nickelchlorid und Manganchlorid in C_2Cl_4 bei 120°C nicht.

N-Chlorphthalimid (Verb. XV)

$(ClNCO)_3$ und Phthalimid im Molverhältnis 1:1 werden in Acetonitril eine Stunde gerührt, dann filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt N-Chlorphthalimid zurück.

N-Chlorsuccinimid (Verb. XVI)

$(ClNCO)_3$ und Succinimid werden im Molverhältnis 1:1 eine Stunde in Acetonitril gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Verb. XV.

N,N'-Dichlordimethylharnstoff (Verb. XVII)

$(ClNCO)_3$ und N,N'-Dimethylharnstoff werden im Molverhältnis 1:1 eine Stunde in Acetonitril gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Verb. XV.

N-Chlor-N,N'-dimethylharnstoff (Verb. XVIII)

$(ClNCO)_3$ und N,N'-Dimethylharnstoff werden im Molverhältnis 1:3 eine Stunde in Acetonitril gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Verb. XV.

N-Chloracetamid (Verb. XIX)

$(ClNCO)_3$ und Acetamid werden im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril eine Stunde gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Verbindung XV.

N-Chlordimethylamin (Verb. XX)

In eine Lösung von $(ClNCO)_3$ in Acetonitril wird unter Kühlen Dimethylamin eingeleitet. Es fällt sofort Cyanursäure aus; die filtrierte Lösung wird im Vakuum fraktioniert destilliert.

N,N'-Trimethylblei-parabansäure (Verb. XXI)

Man löst 1,3-Dichlorparabansäure in Acetonitril und kondensiert Bleitetramethyl im Molverhältnis 1:10 auf. Beim Erwärmen auf 25°C tritt Gasentwicklung ein. Aus der klaren Lösung fällt nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag aus; dieser wird abgefrittet und im HV getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 205°C unter Zersetzung.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 0.0 (Spuren), C: 17.7 (18.1), N: 4.55 (4.7)
H: 2.92 (2.68) %

N-Chlor-N'-trimethylblei-hydantoin (Verb. XXII)

1,3-Dichlorhydantoin wird mit Bleitetramethyl im Molverhältnis 1:5 drei Stunden in C_2Cl_4 bei 40°C gerührt. Aus der klaren Lösung fällt beim Abkühlen ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgefrittet und im HV getrocknet. Fp = 190°C unter Zersetzung.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 9.21 (9.5), C: 18.68 (19.15), N: 7.26 (7.37),
H: 2.85 (2.90) %

N-Dimethylgallium-succinimid (Verb. XXIII)

N-Chlorsuccinimid wird in Benzol gelöst und Galliumtrimethyl im Molverhältnis 1:5 aufkondensiert. Beim Erwärmen auf 25°C tritt starke Gasentwicklung ein. Nach zwei Stunden fiel ein weißer Niederschlag aus; danach wird das Lösungsmittel teilweise im Vakuum abgezogen, der Niederschlag abgefrittet und im HV getrocknet. Die Substanz wird von Licht, Wärme ab 35°C und rauhen Oberflächen unter Galliumabscheidung zersetzt.

Succinimidhexachloroantimonat (Verb. XXIV)

N-Chlorsuccinimid wird in CH_2Cl_2 gelöst und Antimonpentachlorid im Überschuß aufkondensiert; danach läßt man noch eine Stunde bei 40°C rühren. Beim Abkühlen fällt ein schwach gelb gefärbter Stoff aus, den man abfrittet und im HV trocknet. Er läßt sich aus CH_2Cl_2 umkristallisieren.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 44.2 (42.5), C: 11.1 (11.4), N: 3.23 (3.8)
Sb 28.1 (25.8) %

N-Dimethylgallium-phthalimid (Verb. XXV)

N-Chlorphthalimid reagiert mit Galliumtrimethyl in Benzol im Molverhältnis 1:1.5 bei 25°C unter Abspaltung von CH_3Cl. Dabei tritt Gelbfärbung ein. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und es bleibt eine schwach gelbe Substanz zurück. Fp: 205°C unter Zersetzung.
Analyse, ber. (gef.)
Ga: 28.28 (28.45), C: 48.6 (47.0), H: 4.8 (3.82) %

N,N'-Trimethylblei-N,N'-dimethyl-harnstoff (Verb.XXVI)
Dichlordimethylharnstoff wurde mit Tetramethylblei im Molverhältnis 1:3 in Benzol bei 78°C eine Stunde gerührt. Dabei tritt Reaktion ein,und man erhält ein weißes Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

N-Trimethylblei-acetamid (Verb. XXVII)

N-Chloracetamid reagiert mit Bleitetramethyl in H_2CCl_2 bei 25°C unter CH_3Cl-Entwicklung. Nach beendeter Umsetzung wird das Lösungsmittel im HV entfernt und der verbleibende Feststoff getrocknet. Dieser wird von

Licht zersetzt und färbt sich dabei gelb.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 0.0 (Spuren), C: 19.35 (18.84), N: 4.51 (4.7),
H: 4.1 (3.96) %

N-Dimethylgallium-acetamid (Verb. XXVIII)

N-Chloracetamid reagiert mit überschüssigem Galliumtrimethyl in CH_2Cl_2 bei 25°C unter Abspaltung von Methylchlorid. Es bleibt ein gelbgrünes Öl zurück, das sich am Licht und in der Wärme zersetzt. Es wurde nicht weiter untersucht.

Acetamid-hexachloroantimonat (Verb. XXIX)

N-Chloracetamid wird in H_2CCl_2 gelöst und $SbCl_5$ im geringen Überschuß aufkondensiert. Beim Erwärmen auf 25°C bildet sich eine klare Lösung, aus der ein fester, schwach gelber Stoff ausfällt. Dieser wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und im HV getrocknet.
Analyse, ber. (gef.)
Cl: 57.0 (55.8), Sb: 31.4 (32.0), C: 6.15 (6.3) %

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) W.Gottardi und E.Nachbaur
Mh. Chem. 97, 115 (1965)
2) W.H.Hocking und M.C.Gery
J. molecular Spectrosc. 42, 547 (1972)
3) K.Dehnicke und H.Leimeister
J. Organometal. Chem. 31, C3 (1971)
4) K.Höhne, J.Jander, K.Knuth und D.Schlegel
Z. anorg. allg. Chem. 386, 316 (1971)
5) J.E.Devia und J.C.Carter
Spectrochim. Acta, 29, 613 (1973)
6) K.Dehnicke und H.Leimeister
Z. Naturforschung 26B, 1101 (1971)
7) F.Moll
Naturwissenschaften, 52, 559 (1965)
8) H.Siebert
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966
9) C.A.Coulson
Chemische Bindung, Hirzel Verlag, Stuttgart 1969
10) W.Lüttke
J. phys. radium 15, 633 (1954)
11) J.Strähle und H.Bärninghausen
Z. anorg. allg. Chem. 357, 325 (1968)
12) W.H.Hocking und M.C.Gerry
Chem. Comm. 448 (1970)
13) H.Oberhammer
Z. Naturforschung, 26A, 280 (1971)
14) R.Brown
Acta Cryst. 14, 711 (1961)
15) J.Haase, H.Oberhammer und O.Glemser
Z.Naturforschung, 25A, 154 (1970)
16) U.Müller
Acta Cryst. 27,1997 (1971)
17) J.Haasnoot und W.Greeneveld
Acta Cryst. 28B, 2070 (1972)

18) D.J.Millen und K.M.Sinnot
J. chem. Soc. 350 (1958)
19) D.J.Millen und L.Pannel
J. chem. Soc. 1322 (1962)
20) L.Landau
J. molecular Spectrosc. 4, 276 (1960)
21) K.Ramaswamy und N.Mohan
Z. Naturforschung 25B, 169 (1970)
22) G.Nagarayan
Z. phys. Chem. 242, 312 (1969)
23) D.Bak und S.Skaarup
J. molecular Struct. 12, 259 (1972)
24) P.Krusic
Ph.D.Thesis, Berkeley 1966
25) P.Andersen und O.Hassel
Acta Scand. 3, 1180 (1949)
26) G.E.Moor und R.M.Badger
J. Amer. Chem. Soc. 74, 6076 (1952)
27) H.Hartl
Chemiedozententagung, Münster 1973
28) B.Bürgi, D.Steckmann und L.Bartell
J. molecular Struct. 10, 31 (1971)
29) W.Sawodny, A.Fadini und K.Ballein
Spectrochim. Acta, 21, 995 (1965)
30) R.L.Cook und M.C.Gerry
J. chem. Phys. 53, 2525 (1970)
31) G.Cazolli, D.Lister und P.G.Favero
J. molecular Spectrosc. 42, 286 (1972)
32) D.P.Stevenson und V.Schomaker
J. Amer. chem. Soc. 62, 1913 (1940)
33) J.Hinze, W.Whitehead und H.Jaffe
J. Amer. chem. Soc. 85, 148 (1963)
34) K.Dehnicke
Angew. Chem. 79, 253 (1967)

35) Pauling
Grundlagen der Chemie, Weinheim 1973
36) E.Allenstein
Z. anorg. allg. Chem. 308, 1 (1961)
37) H.Lumbroso
Chem. Abstr. 55, 18224 (1961)
38) H.Lumbroso
Chem. Abstr. 55, 16055 (1961)
39) H.Lumbroso
Chem. Abstr. 60, 6298 (1964)
40) F.Bähr und K.Lehmann
Z. anorg. allg. Chem. 287, 1 (1956)
41) J.Jander
Naturwissenschaften, 42, 178 (1955)
42) R.Mattair und H.H.Sisler
J. Amer. chem. Soc. 73, 1619 (1951)
43) R.M.Hart und M.A.Whitehead
Trans. Faraday Soc. 67, 1569 (1971)
44) L.Fieser und M.Fieser
Reagents for Org. Synthesis, New York 1967
45) K.Ziegler
Liebigs Ann. Chem. 551, 91 (1942)
46) H.Kashiwagi, D.Nakamura und M.Kubo
Tetrahedron, 21 1095 (1965)
47) H.Hentschel
Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1434 (1897)
48) W.A.Noyes
J. Amer. chem. Soc. 35, 767 (1913)
49) Th.Sesliwanow
Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1012 (1894)
50) A.Hantzsch und M.Schümann
Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 522 (1900)
51) F.Raschig
Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4194 (1908)

52) W.F.Frierson, J.Konrad und A.W.Brown
J. Amer. chem. Soc. 65, 1696 (1943)
53) H.Böhme
Chem. Ber. 94, 1679 (1959)
54) V.Sevostganova und A.Fainzilberg
Russian Chem. Rev. 31, 671 (1962)
55) K.Dehnicke
Habilitationsschrift, Techn. Hochschule
Stuttgart 1965
56) R.Corral,
Tetrahedron Letters, 1964, 1693
57) K.Dehnicke
J. Inorg. Nuclear Chem. 27, 809 (1965)
58) N.Wiberg und F.Raschig
J. Organometal. Chem. 10, 15 (1967)
59) J.Goubeau
Angew. Chem. 81, 343 (1969)
60) H.G.Fitzky, D.Wendich und R.Holm
Angew. Chem. 84, 1037 (1972)
61) J.Goubeau
Angew. Chem. 69, 77 (1957)
62) D.E.Milligan und M.E.Jacox
J. chem. Phys. 40, 2461 (1964)
63) L.Pauling und R.Corey
Proc.Nat. Acad. Sci. 37, 205 (1951)
64) R.Stroh
Houben-Weyl 5/3, 795
65) P.Kovacic, K.Lowery und K.W.Field
Chem. Rev. 70, 639 (1970)
66) K.Dehnicke
Chimia, 27, 309 (1973)
67) Dynamit Nobel
Chem. Abstr. 70, 106517 (1969)
68) R.C.Petterson, U.Grzeskowiak und L.Jules
J. Org. Chem. 25, 1595 (1960)

69) H.H.Eysel und E.Nachbaur
Z. anorg. allg. Chem. 381, 71 (1971)
70) R.H.Hester, R.Gerling und W.Gottardi
Spectrochim. Acta, 26A, 2363 (1970)
71) J.E.Lankaster und N.Colthup
J. chem. Phys. 22,1149 (1954)
72) R.Newmann und R.Badger
J. Amer. chem. Soc. 74, 3545 (1952)
73) H.Staab
Theor. Org. Chemie, Weinheim 140 (1960)
74) A.Alemagna und V.Lorenzelli
J. chimie physic, 61, 884 (1964)
75) K.Dehnicke
Angew. Chem. 77, 22 (1965)
76) J.Jander, L.Bayersdorfer und U.Engelhardt
Z. Naturforschung, 23B, 1062 (1968)
77) H.Leimeister
Diplomarbeit, Marburg 1971
78) H.Fromherz und A.Hartmann
Chem. Ber. 71, 1391 (1938)
79) L.Orgel
J. chem. Soc. 4186 (1958)
80) R.S.Nyholm
Proc, chem. Soc. 273 (1961)
81) K.Dehnicke und D.Seybold
J. Organometal. Chem. 11,227 (1968)
82) D.Seybold und K.Dehnicke
Z. anorg. allg. Chem. 361, 277 (1968)
83) A.F.Shihada und K.Dehnicke
J. Organometal. Chem. 26, 157 (1971)
84) D.Breitinger und K.Brodersen
Angew. Chem. 82, 379 (1970)
85) D.Seybold und K.Dehnicke
J. Organometal. Chem. 11, 1 (1968)

86) H.Bürger, W.Sawodny und K.Wannagat
J. Organometal. Chem. 3, 113 (1965)
87) R.J.Clark, A.G.Davies und R.J.Puddephatt
J. Amer. chem. Soc. 90, 6923 (1968)
88) Organikum, VEB-Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1966
89) D.Cunningham und J.Frazer
J. chem. Soc. A, 2049 (1971)
90) W.F.Edgell und C.H.Ward
J. molecular Spectrosc. 8, 343 (1962)
91) H.Kriegsmann
Z. anorg. allg. Chem. 308, 212 (1961)
92) E.R.Lippincott und M.C.Tobin
J. Amer. chem. Soc. 75, 4144 (1952)
93) M.F.Lappert und J.S.Poland
J. chem. Soc. A, 1943 (1972)
94) K.Dehnicke
Chem. Ber. 98, 290 (1965)
95) G.I.Derkatsch
Angew. Chem. 81, 407 (1969)
96) I.Menschutkin
Ann. Chem. 172, 81 (1874)
97) L.Sacconi und A.Sabatini
J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1389 (1963)
98) D.Forster
Inorg. Chem. 4, 714 (1965)
99) E.G.Watt, J.Gentile und A.Helvenston
J.Amer. chem. Soc. 77, 2752 (1955)
100) D.Davies und J.J.Bluhm
Acta Cryst. 8, 125 (1955)
101) G.Shier und R.Drago
J. Organometal. Chem. 6, 359 (1966)
102) W.P.Neumann
Angew. Chem. 81, 296 (1969)

103) D.Cunningam, J.Frazer und J.Donaldson
J. chem. Soc. A, 2049 (1971)
104) M.Schmidt
J. Organometal. Chem. 1, 490 (1963)
105) R.Coral, O.Orazi und M.Bertorello
Anales Asoc. Quim. Argentinia, 52, 251 (1964)
106) D.Schlegel
Dissertation FU Berlin 1970
107) H.Zimmer und L.F.Audrieth
J. Amer. chem. Soc. 76, 3856 (1954)
108) B.C.Pant
J. Organometal. Chem. 24, 697 (1970)
109) C.Mair, R.Prosperini und J. van Rietschoten
J. Organometal. Chem. 21, P 41 (1970)
110) E.J.Kupchik und T.Lanigan
J. Org. Chem. 27, 3681 (1962)
111) U.Müller
Angew. Chem. 78, 825 (1966)
112) B.Kamenar und D.Grdenic
Inorg. Chim. Acta 3, 25 (1965)

Lebenslauf

Helmut Leimeister

geboren am 11.7.1941 in Erding/Obb.

verheiratet mit Gisela Leimeister, geb. Speiser

Sozialpädagogin grad,

zwei Kinder 3 und 1 Jahre alt

Staatsangehörigkeit deutsch

Eltern: Eduard und Maria Leimeister

Bildungsweg

1947 - 52 Volksschule in Erding

52 - 58 Gymnasium in Burghausen
Abschluß: Mittlere Reife

58 - 61 Lehre als Chemielaborant bei den Farbwerken Hoechst, Werk Gendorf
Abschluß: Chemielaborant

61 - 62 ein Jahr berufliche Tätigkeit im gleichen Werk

62 - 65 Nürnberg-Kolleg in Nürnberg
Abschluß: Abitur

65 - 70 Chemiestudium an der Universität Marburg
Abschluß: Dipl. Chem.

70 - 71 Diplomarbeit: Metallorganische Isocyanate

71 - 74 Promotionsarbeit: Untersuchungen an N-Chloraminen.